



André Santos Ferreira Tavares Ramos
Licenciado em Biotecnologia

Estudo da moagem e impacto da torrefação em resíduos da indústria de Eucalipto

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia

Orientadora: Professora Doutora Margarida Gonçalves

Presidente : Prof. Doutora Benilde Simões Mendes
Arguente : Prof. Doutora Ana Luísa Fernando
Vogal : Prof. Doutora Margarida Gonçalves

 **FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**
2016

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

Estudo da moagem e impacto da torrefação em resíduos da indústria de Eucalipto

© André Santos Ferreira Tavares Ramos

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

Para os meus pais, meu avô, família e colegas de curso um obrigado, por tudo, em especial para a fininha do nosso coração.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

AGRADECIMENTOS

Este trabalho poderia ter sido realizado sem a colaboração de várias pessoas às quais gostaria de agradecer com o maior carinho.

À Professora Doutora Margarida Gonçalves, Professora Auxiliar da FCT-UNL, pela orientação da presente dissertação, por ter acreditado em mim e nas minhas capacidades, pelo incentivo, pelas sugestões que contribuíram para a qualidade deste trabalho, mas acima tudo pela amizade, pela boa disposição e pelo profissionalismo demonstrados ao longo do mestrado.

À Professora Doutora Benilde Mendes, Professora Associada da FCT-UNL e Presidente do DCTB da FCT-UNL, por me ter possibilitado realizar esta dissertação no DCTB, pela oportunidade de ter frequentado o mestrado e pelo apoio e disponibilidade manifestados ao longo destes dois anos.

À Doutora Helena Pereira pela oportunidade de processar as amostras e ter-me dado a oportunidade de conhecer o grandioso Instituto Superior de Agronomia.

À Sr^a. Rita Braga, técnica do DCTB/FCT/UNL, e à Sr^a. Rosa Pinto, auxiliar de laboratório do DCTB/FCTUNL, pelo apoio dado nas análises laboratoriais.

A todos os docentes que lecionaram o mestrado, e com os quais pude tomar conhecimento sobre novas áreas e conhecimentos.

Aos meus colegas de mestrado, pela amizade, espírito de entreaajuda, companheirismo demonstrados ao longo de todo o mestrado, em especial para a Delfina e Cláudia. À equipa de segurança da FCT-UNL.

Aos meus pais e minha família por todo o apoio e carinho demonstrados durante este percurso e por terem sido os meus guias.

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

RESUMO

Os resíduos de Biomassa podem ser valorizados como biocombustíveis ou biomateriais com vantagens econômicas e ambientais. A depleção das fontes fósseis de energia e a legislação Europeia nos setores ambiental e energético, empurram agora os estados membros em opções mais sustentáveis e ecológicas. Desta forma são necessárias novas fontes de recursos que satisfaçam os requisitos técnicos da valorização energética mas que tenham em consideração as preocupações ambientais.

O eucalipto (*Eucalyptus globulus*) é a principal espécie utilizada para a indústria do papel, e ocupa uma área de 812 mil ha. (6º Inventário florestal nacional, 2013). As aplicações industriais desta espécie geram resíduos como folhas e cascas que não são utilizados como biocombustíveis. Neste trabalho estudou-se o impacto de alguns pré-tratamentos (hidrodestilação, extração Soxhlet e torrefação) nas características dos resíduos de biomassa de *E.globulus* com vista à sua valorização energética e material. A moagem das folhas e cascas de eucalipto em moinhos com pré-malhas entre 60 e 200 mm evidenciou a menor moabilidade da casca que apresentou frações de 63.61 % a 89.03 % de partículas com diâmetro superior a 2 mm. A fração obtida com a pré-malha de 200 mm foi apresentada diâmetros de partícula mais homogêneos tendo sido seleccionada para os testes subsequentes. Esta fração foi submetida a processos de hidrodestilação e de extração Soxhlet para remover extratáveis e a sua composição aproximada foi avaliada em natureza e após estas operações. Verificou-se que os pré-tratamentos de hidrodestilação e extração Soxhlet produziram reduções de cerca de 10 % nos compostos voláteis e de 15 % a 42 % do teor de cinzas da casca. A extração Soxhlet dos resíduos de casca apresentou rendimentos de 0,56 %, 7,08 % e 10,16 % com os solventes diclorometano, metanol e água, respectivamente. O rendimento de óleo essencial obtido na hidrodestilação foi de 2,95 % (m/m). O teor de compostos fenólicos totais foi avaliado nos extratos bem como no líquido residual da hidrodestilação tendo-se obtido valores entre 21.17 mg/L e 116,76 mg/L, EAG o que indica que estes extratos e efluentes aquosos podem constituir uma fonte de compostos com atividade antioxidante, antimicrobiana entre outras. Tendo em conta os resultados obtidos propõe-se um conceito de biorefinaria específico para a folha e casca de eucalipto. Neste conceito de biorefinaria sugere-se a possibilidade para obtenção de produtos farmacêuticos, aditivos alimentares e para produtos de uso agrícola viabilizando desta forma a valorização integrada destes resíduos de biomassa.

Palavras chave: Eucalipto, torrefação, biorefinaria, antioxidantes, biomassa, biocombustíveis

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

ABSTRACT

Biomass residues can be valued as biofuels and biomaterials with economic and environmental advantages. The depletion of fossil energy sources and the European legislation in the environmental and energy sectors, now push member states on more sustainable and ecological options. In this way are required new sources of raw materials that meet the technical requirements of energy recovery but take into account environmental concerns.

Eucalyptus (*E. globulus*) is the main species used for the paper industry, and occupies an area of 812,000 ha. (6th National Forest Inventory, 2013). The industrial applications of this species generate wastes such as leaves and bark that are not used as biofuels. In this work it was studied the impact of some pre-treatments (hydrodistillation, Soxhlet extraction and torrefaction) in the characteristics of *E. globulus* of biomass waste that are pertinent for energy recovery and material valorisation. The grinding of eucalyptus leaves and bark in mills with pre-sieves between 60 and 200 mm showed that bark was the least grindable waste with 63.61% to 89.03% of the total particles with diameters greater than 2 mm. The fraction obtained from the pre-sieve of 200 mm presented more homogeneous particle diameters and was selected for subsequent tests. This fraction was subjected to hydrodistillation and Soxhlet extraction to remove extractables and their approximate composition was evaluated in nature and after these operations. These pre-treatments yielded reductions of about 10% in the content of volatile compounds and from 15% to 42% in the ash content of wastes. The yields of the Soxhlet extraction of the bark wastes were 0.56%, 7.08% and 10.16% for dichloromethane, methanol and water respectively. The yield of essential oil obtained from hydrodistillation was 2.95% (m/m). The content of total phenolic compounds was evaluated in the extracts and in the residual liquid from the hydrodistillation, yielding values between 21.2 mg/L and 116.8 mg/L EAG which indicates that these extracts and the aqueous effluents can be a source of compounds with antioxidant, antimicrobial activity, among others. Taking into account the results obtained it was proposed a biorefinery concept specifically applied to leaf and bark of eucalyptus. In this biorefinery concept it is suggested the possibility to obtain pharmaceuticals, food additives and agricultural use products thus enabling the integrated valorization of these biomass residues.

Keywords: Eucalyptus, torrefaction, biorefinery, antioxidants, biomass wastes, biofuels

(Esta página foi deixada propositadamente em branco)

Índice

1	– Introdução.....	1
1.1	Contextualização energética	1
1.2	Contextualização dos biocombustíveis.....	6
1.3	Torrefação	11
1.4	Conceito de Biorefinaria.....	13
1.5	Óleos Essenciais	18
2-	Metodologia	22
2.1-	Preparação do material Vegetal.....	22
2.1.1.1	Identificação das amostras.....	22
2.1.1.2	Trituração e fracionamento da amostra	22
2.2	Análise Aproximada	23
2.2.1	Determinação do teor de Humidade	23
2.2.2	Determinação do teor de matéria volátil.....	23
2.2.3	Determinação do teor de Cinzas	24
2.2.4	Determinação do teor do carbono fixo	24
2.2.5	Transformação de Base Húmida para Base Seca.....	24
2.3	Extração de compostos dos resíduos de Eucalipto	25
2.3.1	Extração por Soxhlet	25
2.3.2	Hidrodestilação.....	25
2.4	Determinação de Fenólicos Totais.....	26
2.5	Ensaio da torrefação.....	26
3-	Resultados	28
3.1	Fracionamento da amostra.....	28
3.2	Torrefação	31
3.3	Análise aproximada	33
3.4	Extração por Soxhlet	34
3.5	Hidrodestilação.....	35
3.6	Quantificação dos compostos fenólicos.....	36
4	– Conclusão e propostas de trabalhos futuros.....	37
5	– Bibliografia.....	39

Índice de Figuras

Figura 1. 1 Contributo da Energia Renovável no Consumo de Energia Primária em 2014, (DGEG, 2015)	4
Figura 1. 2- Produção anual de Energia Renovável em 2014 (DGEG, 2015)	4
Figura 1. 3 Exemplo de biocombustíveis sólidos, a) lenha, b) Estilha, c) Pellets, d) Briquetes	9
Figura 1. 4- Biorefinaria Lignocelulósica, retirado de Fernanda Cabral Borges – Um modelo conceitual de Biorefinaria com estrutura descentralizada.....	14
Figura 1. 5- Conceito de Biorefinaria baseado na extração de óleos essenciais	15
Figura 1. 6- Principais volumes de óleo essencial produzidos em Portugal (kg) e volume de comercialização de folhas em Portugal (ton b.s.) Barata et al., 2011	21
Figura 2. 1- Moinho de facas e Sistema de Pré-malhas.....	22
Figura 3. 1 Fracionamento da Biomassa de acordo com a pré-malha usada, resultados em percentagem mássica	29
Figura 3. 2- Fracionamento mássico das folhas com pré-malhas diferentes	30
Figura 3. 3- Perdas mássicas da casca com moagem 200 mm sem hidrodestilação b.s	31
Figura 3. 4- Perdas mássicas da casca com Hidrodestilação moagem 200 mm b.s.	31
Figura 3. 5- Perdas mássicas das folhas hidrodestiladas com uma moagem de 200 mm	32
Figura 3. 6- Comparação entre o percentual extraído e acumulado da casca por Soxhlet.....	34
Figura 4.1- Esquema proposto de uma biorefinaria para as cascas e folhas de <i>E.globulus</i>	39

Índice de Tabelas

Tabela 1. 1- Principais políticas e medidas para o sector elétrico e transportes; fonte- Diário da República 1ª série, Nº70, 10 de abril de 2013.....	3
Tabela 1. 2- Produção anual de Energia Renovável, DGEG (2015).....	5
Tabela 1. 3- Contributo das FER no Consumo Final de energia Bruto em 2014 (DGEG 2015).....	6
Tabela 1. 4- Fontes de Produção de Biocombustíveis, usos e expressão atual (GPP, 2015)	8
Tabela 1. 5 - Impacto torrefação diferentes biomassas	13
Tabela 1.6 - Diferentes tipos de extrações não alcalinas relatados na literatura.....	17
Tabela 1.7 - Diferentes tipos de extrações alcalinas relatados na literatura.....	18
Tabela 1.8 - Constituintes do óleo de Eucalipto em três espécies distintas.....	20
Tabela 1.9 - Rendimentos e componentes de óleos essenciais de Eucalipto.....	21
Tabela 2. 1 Codificação utilizada para as amostras	22
Tabela 2. 2 Comparação entre Sistema Imperial e Universal	23
Tabela 2. 3 Temperaturas e Tempos usados na torrefação de acordo com a Biomassa.....	27
Tabela 3. 1 Pré-Malha usada de acordo com a secção vegetal usada	28
Tabela 3. 2 - Resultados da Análise Aproximada.....	33
Tabela 3. 3- Comparação dos compostos fenólicos presentes em diferentes extrativos	36

Abreviaturas

° C - graus Celsius

A (%)- Percentagem de cinzas

b.s. - Base seca

CO₂ - Dióxido de carbono

CH₄ - Metano

CO - Monóxido de Carbono

CF (%) - Percentagem de Carbono fixo

DL - Decreto Lei

FAME - Éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores Diesel

FER - Fontes de energia renovável

GAE - Equivalente de Ácido Gálico

H₂ - Hidrogénio

HVO - Biodiesel produzido pela hidrogenação e isomerização de óleo vegetal ou animal

K – Potássio

kg - quilograma

ktep - Mil toneladas equivalente em petróleo

min - minuto

MV - Matéria volátil

mL - Mililitro

mg - Miligrama

nm - Nanometros

Na - Sódio

NO_x - Óxidos de Azoto

O₂ - Oxigénio

Pnaer - Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis

RSU - Resíduos sólidos urbanos

SO₂ - Dióxido de enxofre

S - Enxofre

Si - Silica

T - temperatura

UE - União Europeia

.

1 – Introdução

1.1 Contextualização energética

A energia existe em toda a parte em diferentes formas e, para esta ser utilizada, necessita em grande parte de ser transformada. Algumas das formas de energia disponíveis são: energia térmica (calor); energia nuclear (radioatividade); energia química (seres vivos); energia radiante (luz); energia elétrica (corrente de eletrões); energia mecânica (movimento).

Segundo as Energias de Portugal (EDP, 2015), as fontes de energia dividem-se em dois tipos:

- *Fontes renováveis ou alternativas:* Fontes de energia inesgotáveis ou que podem ser repostas a curto ou médio prazo, espontaneamente ou por intervenção humana, tais como, a hídrica, a eólica, a solar, a geotérmica, a das marés, a das ondas e a biomassa;
- *Fontes não renováveis, fósseis ou convencionais:* Fontes de energia que se encontram na Natureza em quantidades limitadas e que se esgotam com a sua utilização, tais como, carvão, petróleo, gás natural e urânio.

A energia como característica intrínseca a todo o nosso ambiente envolvente, sempre esteve presente na história da civilização humana, apenas se foram descobrindo novas formas e reinventando outras. Desde os tempos de sociedades caçadoras recolectoras, em que o trabalho era apenas braçal, até civilizações mais clássicas como Grécia, Egipto e Pérsia antiga. Onde já existiam mecanismos e máquinas rudimentares utilizados ainda hoje, como o parafuso sem fim, roldanas e mecanismos de encaixe em rodas dentadas que permitiram a construção de grandes maravilhas e a destruição de outras. A procura energética sempre se baseou primeiramente no uso da biomassa, carvão e mecânica (AUSTRIAN ACADEMY OF SCIENCE, 2005). A agência nacional de energia dos Estados Unidos da América, menciona também que a energia solar era usada desde o século 3 a.C. pelos Gregos para incendiar as velas dos barcos romanos em caso de ataque, também para o aquecimento das águas dos banhos romanos. Com a evolução da sociedade também as formas de energia evoluíram, embora se possa considerar que na idade média houve um grande retrocesso face a tempos antigos. Máquinas simples com capacidade de demonstrar o poder do vapor são datadas do período da grande Alexandria. Embora apenas se possa tomar o seu uso como constante em meados de 1700. As adaptações realizadas por Thomas Newcomen e James Watt providenciaram o primeiro motor a vapor moderno, abrindo uma possibilidade de evolução para todo o mundo. A sua aplicação foi imediata nas minas da velha Inglaterra, onde certamente se podia sentir a diferença entre energia muscular dos cavalos e o poder destes novos motores (AUSTRIAN ACADEMY OF SCIENCE, 2005). Seria a 15/9/1857 que se daria o início do transporte ferroviário em Portugal, usando a tecnologia do vapor, na linha do norte estabelecendo um rápido contacto entre Portugal e Espanha (CP, 2015). Em 1880 foi criado o

primeiro gerador elétrico que transformava vapor em energia elétrica pelo uso de bobinas magnéticas em energia elétrica, e apenas um par de anos mais tarde Henry Ford e Thomas Edison construiriam a primeira estação hidroelétrica onde os mesmos mecanismos desenvolvidos há mais de dois milénios atrás para a moagem de cereais, e transmissão de água no caso das noras será agora usado para a produção de energia elétrica (USA Energy Department, 2015). O uso da energia eólica para a produção de energia elétrica apenas acontecerá em 1890 na Dinamarca sendo em 1903 fundada a primeira sociedade de produção de energia elétrica através de fonte eólica, pelo cientista Poul la Cour. Este foi o primeiro a associar um menor número de pás a uma maior rotação, o *design* típico das três hélices que é usado ainda hoje, foi patenteada por Frenchman George Darrieus em 1931 (USA Energy Department, 2015). Com a criação de automóveis de baixo custo, por Henry Ford, até a padronização da rede elétrica numa épica “batalha” disputada por Thomas Edison e George Westinghouse, o crescimento da rede e as suas comodidades proporcionadas no dia-a-dia na nossa sociedade alterou-se drasticamente, assim como o uso de energia (Enciclopédia Porto Editora 2005). Criando novas oportunidades de negócio um maior conforto e um grande conjunto de mais-valias para o desenvolvimento da sociedade.

No entanto são diversos os problemas que atingem o sector das energias, independentemente da forma ou do modo como a mesma é produzida. Entre os quais destacam-se alguns como: flutuações de preços no mercado, emissões de gases tóxicos ou de efeito de estufa, acessibilidade, sustentabilidade e segurança. É necessário então a criação de metas e medidas protecionistas na U.E. Esta preservação da estabilidade ocorre pelas diretivas europeias que impõem objetivos comunitários, para uma boa regulação do sistema energético, diminuição da pegada ecológica, gases efeito estufa e proteção do meio ambiente.

O decreto-lei de 141/2010 de 31 de Dezembro do diário da Republica Portuguesa transpôs as metas da diretiva Europeia para a legislação nacional, impondo que 31% do consumo bruto energético e 10% da energia usada em transportes terá de ser proveniente de fontes renováveis.

As linhas de ação do PNAER 2020 centram -se no cumprimento da meta de 10% no eixo dos Transportes, bem como na identificação das tecnologias que devem ter prioridade no sistema. Caso seja necessária uma potência adicional para a produção de energia elétrica proveniente de FER, terão que ser tidos em conta os novos regimes remuneratórios previstos no artigo 33.º -G do Decreto -Lei n.º 215 -B/2012, de 8 de outubro.

No eixo dos Transportes, as alavancas para o cumprimento de incorporação FER passam pela promoção de veículos elétricos e pelo aumento de incorporação de biocombustíveis de 1.ª geração (e.g. biodiesel - FAME e bioetanol) ou de gerações superiores (e.g. HVO). Embora o potencial do veículo elétrico não seja negligenciável, a mais recente estimativa da sua introdução no mercado automóvel revela uma contribuição potencial de apenas 1,2% para a meta dos 10%, colocando a pressão sobre a incorporação de biocombustíveis. Apesar da obrigatoriedade de incorporação de 10% constante do Decreto -Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, considera -se que

as limitações técnicas de incorporação de biocombustíveis da 1.^a geração e os custos de gerações superiores sobre o consumidor final não devem ser negligenciados, pelo que será considerada a possibilidade de aumento de incorporação de bioetanol de 1.^a geração na gasolina para 5% em teor energético, assim como do biodiesel de 1.^a geração no gasóleo para 10% em volume. A Tabela 1.1 demonstra as linhas de operação propostas pelo estado português para o cumprimento das metas europeias. Na mesma é possível ver quais os principais pontos em que deve ser focado o esforço a realizar para incrementar as fontes de energia renovável e os cronogramas a seguir.

Tabela 1. 1- Principais políticas e medidas para o sector elétrico e transportes; fonte- Diário da República 1.^a série, N.º70, 10 de abril de 2013

Nome	Descrição	Resultado previsto	Atividade e/ou grupo-Alvo	Data de início e termo	
				Início	Fim
Sobre-equipamento Parques eólicos	Viabilização de potência através do sobre-equipamento dos parques eólicos existentes	Aumentar a capacidade instalada de produção a partir de FER em cerca de 400MW de forma economicamente eficiente e melhorando a gestão do sistema electroprodutor e da segurança do abastecimento	Produtor de energias renováveis	2010	2020
Valorização da biomassa florestal	Atribuição de incentivos a aplicar as centrais dedicadas a biomassa florestal no âmbito de um quadro de vinculação a determinadas condições mediante acordos voluntários com os promotores das centrais	Desenhar um quadro de compromisso com os produtores das centrais biomassa que possibilite a concretização dos projetos, vinculando os promotores ao apoio à concretização das medidas de política florestal, organização da cadeia logística, valorização económica local, responsabilidade social e ainda ao cumprimento de prazos de construção na implementação dos projetos	Produtor de energias renováveis	2011	2017
Biocombustíveis	Promover a utilização de recursos endógenos e de resíduos para a produção de biocombustíveis e as soluções ligadas à matéria-prima de segunda geração (material celulósico não alimentar e material lenho-celulósico)	Aumento significativo da utilização de recursos endógenos na produção de biocombustíveis	Agricultores Produtores florestais, municípios, outros operadores da fileira dos biocombustíveis	2010	2020
Mobilidade elétrica	Racionalização da infraestrutura de carregamento as necessidades atuais, nomeadamente em zonas de elevada procura, referencialmente cobertas e vigiadas	Aumento da utilização do veículo elétrico	Utilizador final/municípios	2010	2020

Através da Figura 1.1, é possível perceber que a contribuição das Energias para o consumo primário foi de 25.9%. Sendo que os principais contributos vieram de: biomassa 46%, hidroelétrica 26%, eólica em 19%, sendo que os biocombustíveis apenas foram de 5%.

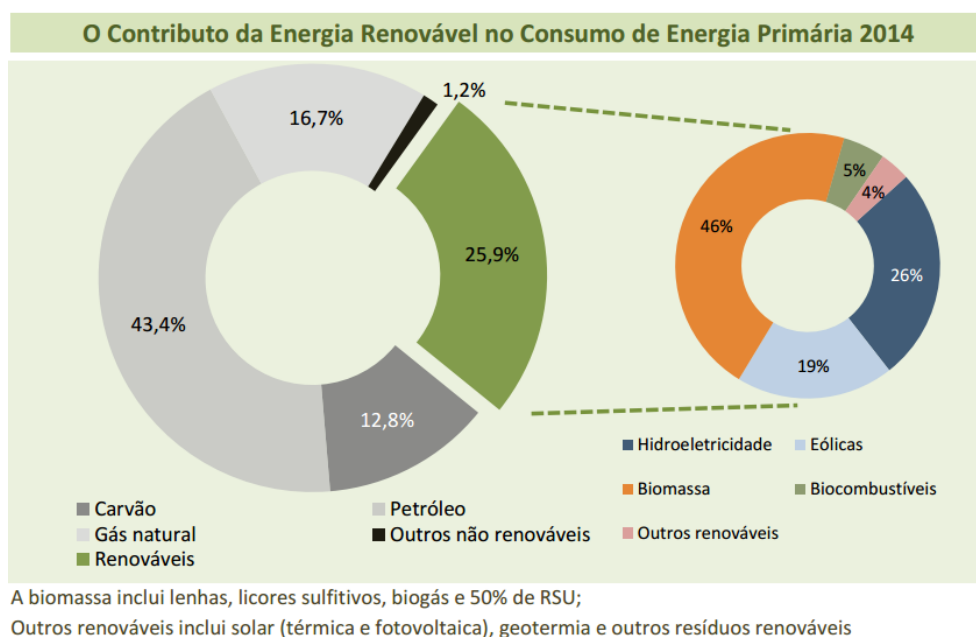


Figura 1. 1 Contributo da Energia Renovável no Consumo de Energia Primária em 2014, (DGEG, 2015)

Desta forma é importante ver a que a contribuição das fontes de energia renováveis é pequena, onde embora cerca de 46 %, das fontes de energia renovável são de biomassa apenas na realidade correspondem a menos de 12% das fontes totais energéticas. Convém mencionar também que na consideração da biomassa como se vê na legenda da Tabela esta inclui lenhas, licores sulfíticos, biogás e 50% dos RSU. O que claramente prova ainda a fraca eficiência a nível de fontes renováveis sustentáveis em Portugal para a biomassa.

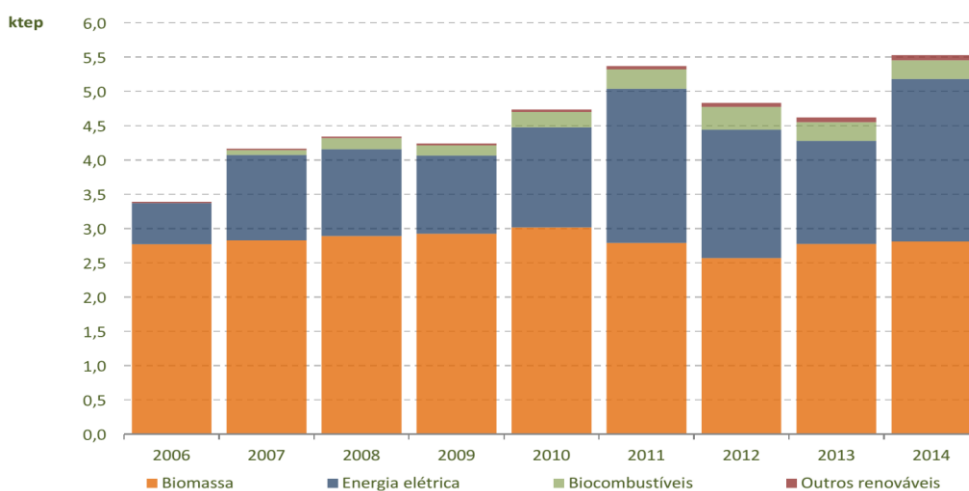


Figura 1. 2- Produção anual de Energia Renovável em 2014 (DGEG, 2015)

Apesar se na Figura 1.1 se mostrar e evidenciar a ainda fraca e insuficiente contribuição de fontes energéticas na Figura 1.2 demonstra-se que a sua evolução do uso de energias renováveis ocorreu sobretudo ao uso de fontes de energia elétrica. A construção de novos parques eólicos, uso da energia solar a nível doméstico, também por parques solares e pela energia hídrica contribui para o aumento desta percentagem de 2006 a 2014. As fontes renováveis da biomassa continuam negligenciadas e estima-se que o seu potencial possa ser maior devido à grande quantidade de resíduos florestais e biomassa presente em Portugal. A contribuição da biomassa deveria ser dividida em diferentes categorias como lenha, biogás, RSU entre possivelmente outros de modo a providenciar uma maior transparência nas estatísticas da DGEG.

Tabela 1. 2- Produção anual de Energia Renovável, DGEG (2015)

Produção Anual de Energia Renovável (ktep)									
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Total Renovável	4 166	4 341	4 241	4 737	5 373	4 835	4 621	5 530	5727
Energia Elétrica	1 245	1 265	1 141	1 456	2 249	1 872	1 501	2 369	2525
Biocombustíveis	70	162	149	226	284	330	276	274	301
Biomassas	2829	2891	2924	3019	2791	2571	2775	2812	2823
<i>Resíduos vegetais</i>	1942	1996	1986	2035	1550	1256	1296	1178	1240
<i>Licores Sulfíticos</i>	760	760	789	825	878	878	921	986	959
<i>Pellets e briquetes</i>	nd	nd	nd	nd	221	282	321	453	420
<i>Biogás</i>	10	16	23	25	32	46	56	65	82
Outra biomassa	118	120	126	134	110	109	190	130	122
Outros renováveis	22	23	26	36	49	61	69	74	78

A Tabela 1.2 ilustra numericamente a Figura 1.2 onde se pode que as fontes da biomassa mantêm-se constantes no seu volume total de Ktep desde 2005. No entanto verifica-se uma redução do uso direto de lenhas, resíduos vegetais e florestais e um incremento em todas as outras fontes, provando um aperfeiçoamento técnico na indústria tradicional. No entanto mais uma vez se demonstra que a maior contribuição para as FER, foi na energia elétrica com um incremento de 1770 Ktep em 8 anos.

Relativamente ao contributo das FER no ano de 2014 pode-se constatar comparando a Tabela 1.3 e 1.2 que após convertidos em energia final bruta os valores serão relativamente diferentes devido a perdas de conversão como se poderá ver nas Tabelas, onde 4,95% dos biocombustíveis darão lugar a 0.59% no caso dos transportes para o consumo final bruto.

Tabela 1. 3- Contributo das FER no Consumo Final de energia Bruto em 2014 (DGEG 2015)

Contributo das FER no consumo final bruto de energia (ktep) 1									
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Consumo bruto final de energia (CFBE)	19 127	19 298	18 887	18 645	18 583	17 768	16 627	16 334	16212
Contributo FER	3 979	4 233	4 332	4 554	4 492	4 371	4 098	4 198	4377
<i>Eletricidade</i>	1 350	1 499	1 598	1 742	1 955	2 144	2 174	2 238	2355
<i>Aquecimento e arrefecimento</i>	2 546	2 606	2 600	2 595	2 218	2 210	1 905	1936	1858
<i>Transportes</i>	83	131	134	218	319	17	18	25	164
Peso das FER no CFBE (%)	20,8	21,9	22,9	24,4	24,2	24,6	24,6	25,7	27,0

¹ De acordo com a metodologia da Diretiva 2009/28 CE

A diretiva comunitária 2009/28/CE fixa um objetivo para a incorporação das FER no consumo final bruto até 2020, que é de 31% para Portugal, cujo contributo provém do setor de produção de eletricidade, do aquecimento e arrefecimento nos setores de indústria, de serviços e doméstico e ainda dos transportes (10%). Note-se que desde 2011, apenas os biocombustíveis produzidos a partir de matéria residual são considerados no cálculo.

Repare-se que o consumo final bruto de energia está praticamente a atingir os objetivos europeus de 31%, no entanto muito deve ainda ser feito em relação aos biocombustíveis, esse é um dos objetivos desta tese, em conformidade com as diretivas, para ajudar a cumprir as metas necessárias estabelecidas, pelo uso de um resíduo de uma das maiores indústrias portuguesas, a da produção de papel, que quase exclusivamente usa a espécie *Eucalyptus globulus*. O tema da tese terá como seu objetivo final o estudo do potencial das cascas para a produção de biocombustíveis e, a avaliação de métodos que beneficiem esta matéria-prima energeticamente.

1.2 Contextualização dos biocombustíveis.

A biomassa é o material orgânico proveniente de plantas e animais (Decreto lei 62/2006). A biomassa é então o resultado da acumulação de matéria inorgânica para o caso das plantas onde a absorção de energia solar pelas mitocôndrias num processo fotossintético possibilita a construção de biomoléculas, nomeadamente proteínas, hidratos de carbono, bio-polímeros como ceras e resinas, ácidos orgânicos entre muitos outros. Mas também de matéria orgânica, para o caso de animais e alguns microrganismos, como fungos degradadores.

A biomassa já por si só é considerada um recurso renovável, uma vez que esta faz parte dos ciclos naturais do meio ambiente, no entanto a única forma de libertar a energia química contida na biomassa é apenas pela sua queima. (AGEITEC EMBRAPA, 2015).

Contrariamente aos outros tipos de energia renovável a biomassa pode ser diretamente convertida em outros combustíveis, originando desta forma os biocombustíveis. De acordo com o Decreto-lei 62/2006 os biocombustíveis são definidos da seguinte forma:

“Biocombustível é o combustível líquido ou gasoso para transportes, produzido a partir de biomassa;”

A mesma diretiva explicita e contextualiza também que são considerados biocombustíveis, os produtos a seguir indicados:

a) «Bioetanol», etanol produzido a partir de biomassa e ou da fração biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;

b) «Biodiesel», éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;

c) «Biogás», gás combustível produzido a partir de biomassa e ou da fração biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira;

d) «Biometanol», metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;

e) «Bioéter dimetílico», éter dimetílico produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;

f) «Bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico)», ETBE produzido a partir do bioetanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-ETBE considerada como biocombustível de 47%;

g) «Bio-MTBE (bioéter metil-ter-butílico)», combustível produzido com base no biometanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-MTBE considerada como biocombustível de 36%;

h) «Biocombustíveis sintéticos», hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa;

i) «Biohidrogénio», hidrogénio produzido a partir de biomassa e ou da fração biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;

j) «Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas», óleo produzido por pressão, extração ou métodos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respetivos requisitos relativos a emissões.

O gabinete de Planeamento, Políticas e Administração Geral definiu a 26 de Fevereiro de 2015, um relatório acerca da Energia renovável produzida a partir de biomassa agrícola e florestal onde se pode encontrar a seguinte Tabela.

Tabela 1. 4- Fontes de Produção de Biocombustíveis, usos e expressão atual (GPP, 2015)

Biomassa	Produção energética principal	Proveniência da matéria-prima	Expressão atual na produção energética nacional de renováveis
De Origem Agrícola			
Culturas oleaginosas: Girassol, soja, colza, palma (D)	Biocombustível-Biodiesel	Sobretudo importada	Fonte de quase todo o biocombustível produzido a nível nacional
Culturas amiláceas e ricas em açúcar: milho, sorgo doce, cereais de sequeiro, beterraba e batata (D)	Biocombustível-Bioetanol	Não utilizada	Nula
Gordura animal (I)	Biocombustível-Biodiesel	Endógena	Residual
Efluentes pecuários – Biogás (D)	Térmica e Elétrica	Endógena	Residual
Resíduos da atividade Agrícola: palha de cereal, Sobrantes de podas de Vinha, pomares, olivais (D)	Térmica e Elétrica	Endógena	Residual
Resíduos da indústria agroalimentar: bagaço de azeitona e da vinificação, cascas de frutos secos, cascas de arroz, etc (I)	Térmica e elétrica	Endógena	Menor
Espécies florestais específicas: choupo, salgueiro, etc	Elétrica	Não utilizada	Nula
Resíduos das indústrias florestais (madeira/papel): aparas, serradura, licores sulfúricos, etc	Elétrica e Térmica	Endógena	Maior
Resíduos da atividade florestal: cascas de árvores, madeira queimada, etc.	Elétrica e Térmica	Endógena	Maior
Produtos de florestas de curta rotação	Elétrica e Térmica	Não utilizada	Nula

(D) – Produção direta da exploração agrícola

(I) – Produção indireta da exploração agrícola (subprodutos)

Pela análise da Tabela 1.4 pode compreender-se o impacto que tem a proveniência da biomassa, para o seu uso final, sendo que genericamente a sua origem dita o uso final.

Como é possível ver embora a finalidade dos resíduos possa ser a mesma será sempre melhor efetuar uma distinção da proveniência dos mesmos, neste caso florestal e agrícola. Como se pode ver para os resíduos de origem agrícola, a biomassa mais usada é a de culturas oleaginosas sobretudo importadas, pelo que se diminui a sua sustentabilidade devido aos gastos e emissões

em transportes. Relativamente à biomassa de origem florestal as fontes mais usadas são as provenientes da indústria florestal e os resíduos da atividade florestal. É nesta área que se pretende atuar nesta tese de modo a usar ambas as frações que já possuem uma expressão maioritária e dar-lhes ainda uma maior expressão pela criação de biocombustíveis sólidos por fontes ainda não usadas, neste caso a casca e folha de *E. globulus*, São exemplo de biocombustíveis sólidos a lenha, a estilha, os pellets e os briquetes (Figura 1.3).



Figura 1. 3 Exemplo de biocombustíveis sólidos, a)lenha, b) Estilha, c) Pellets, d) Briquetes

- Lenha :É a forma mais comum e tradicional de preparação da biomassa, o seu o poder térmico será influenciado pelo teor de humidade que depende tanto da espécie como do tempo de armazenamento.
- Estilha: Caracteriza-se pelo aspeto triturado da biomassa com larguras inferiores a 4cm e comprimentos geralmente nunca inferiores a 1 cm. É utilizada em caldeiras com uma potência superior a 50 Kw, os valores ótimos de humidade são na ordem de 20 %. (GREENPRO, 2004)
- Pellets: São o resultado da aplicação de Pressão em biomassa previamente triturada geralmente sob a forma de serrim. Existem várias normas Europeias para o controlo da qualidade da mesma. O seu diâmetro deve ser de 6 ou 8 mm e o comprimento entre 3,5 e 4,15 cm. A sua humidade nunca se situa acima de 10%, valores bem inferiores à lenha ou estilha (GREENPRO, 2004)

- **Briquetes:** São obtidos por um processo idêntico ao dos pellets, no entanto distinguem-se pela diferença do seu diâmetro de 2 a 10 cm e 3 a 30 cm de comprimento. A sua humidade final é bastante semelhante à dos pellets. (GREENPRO, 2004).

No entanto para poder usufruir destas fontes de energia é sempre necessário converter a energia química contida na biomassa em, térmica para poder ser utilizada. Como referido anteriormente a forma mais antiga e comum é a combustão no entanto existem outros processos para a transformação de biomassa como:

- **Co-combustão:** refere-se a um processo de combustão com diferentes combustíveis no equipamento. Este processo geralmente usado em centrais térmicas a carvão de modo a reduzir as emissões gasosas, de CO₂, NO_x e SO₂, reduzindo assim a necessidade de grandes investimentos (Mckendry *et al.*, 2001).
- **Gaseificação:** É um processo termoquímico com temperaturas na ordem, dos 800-900 °C que através da combustão incompleta da biomassa, usando uma depleção na quantidade necessária de O₂ para a combustão estequiométrica, permite a obtenção de uma mistura de gases, contendo CH₄, CO, CO₂ e H₂, entre outros (Mckendry *et al.*, 2001).
- **Pirólise:** consiste na combustão incompleta da biomassa, a temperaturas acima de 400°C, na ausência de oxigénio. Através do uso deste obtém-se uma mistura de produtos, como gases (CH₄, CO, CO₂ e H₂), bio-óleos e carvão (Mckendry *et al.*, 2001).
- **Liquefação:** baseia-se na hidrogenação da biomassa misturada com um solvente, na presença de um catalisador a temperaturas moderadas (130-190 °C) e elevadas pressões, que permite obter diretamente um biocombustível líquido (Mckendry *et al.*, 2001).

É possível então converter a biomassa no seu estado natural, para outras formas como gasosa e líquida, que certamente apresenta vantagens ao nível da densidade energética, poder calorífico, manuseio e transporte. Embora como em qualquer processo industrial é necessária uma padronização dos produtos obtidos, de modo a não ter grandes flutuações nos rendimentos e características dos produtos. A forma mais simples de qualquer indústria controlar os produtos esperados é através da padronização da matéria-prima e das condições e métodos usados.

No entanto como qualquer matéria orgânica as fontes de biomassa estão sujeitas a alterações, devido à degradação microbiana e fúngica, e de oxidação para o caso de biocombustíveis originários de fontes animais. Desta forma é imperativo um pré-tratamento que permita a estabilização e uniformidade da matéria-prima, como a torrefação que será abordado brevemente.

1.3 Torrefação

O aumento da necessidade de energia a nível global e a depleção dos combustíveis fósseis são as razões genericamente mais admitidas como promotoras para a pesquisa de novas fontes energéticas ou de novos processos de valorização energética.

A substituição parcial de combustíveis fósseis por biomassa em processos industriais começou a ficar atrativa devido à sua utilização poder contribuir para uma redução significativa de emissões de CO₂ (Pohlmann *et al.*, 2014).

Atualmente a biomassa é considerada como uma fonte neutra de emissões pois o CO₂ gerado é compensado pelo CO₂ absorvido da atmosfera durante o crescimento das plantas (Khorshidi *et al.*, 2014). Esta redução mesmo em pequena escala pode contribuir para proteger o ambiente se for feito todo um planeamento de cultivo de biomassa (Abbasi *et al.*, 2010). No entanto terá sempre de se ter em conta as emissões associadas ao trabalho no campo, colheita e transporte da biomassa que podem contribuir para um aumento de emissões indiretas

Diversas formas de conversão termoquímica têm sido estudadas, como a pirólise rápida e a liquefação direta para a produção de bio-óleos (Doassans *et al.*, 2012), ou gasificação para a produção de combustíveis semelhantes aos fósseis e gás de síntese (Tumuluru *et al.*, 2011) que aparenta ser o processo mais promissor para a indústria (Van der Stelt *et al.*, 2011). A possibilidade do uso de biomassas contaminadas por metais pesados, o menor custo de implementação e operação que a pirólise, a maior segurança devido as baixas pressões de operação são alguns dos motivos que o autor refere.

No entanto a diversidade da biomassa e das suas características químicas tornam o seu uso difícil, o uso de um pré-tratamento como a torrefação é vantajoso devido a uniformizar as características da matéria-prima (Chang *et al.*, 2012). Altos valores de humidade, o conteúdo de oxigénio, baixos valores de poder calorífico e até mesmo a sua estrutura fibrosa tornam a biomassa indesejável para processos industriais devido à sua utilização ser mais difícil e apresentar custos maiores face a combustíveis tradicionais como o carvão (Pohlmann *et al.*, 2014).

No entanto diferentes tipos de biomassa, como alguns tipos de árvores podem apresentar mais vantagens por possuírem um menor nível de matéria inorgânica e impurezas como o S, K, Si ou Na (Hilaire *et al.*, 2014) quando comparado com biomassas provenientes de canas ou palhas (Nogami *et al.*, 2004)

A torrefação é uma técnica promissora para o pré-tratamento da biomassa onde o material é aquecido na faixa de temperaturas de 200 – 300 °C numa atmosfera inerte (Chen *et al.*, 2011). A torrefação reduz a humidade da biomassa e altera as suas capacidades higroscópicas originando um material hidrofóbico, ficando a biomassa torrefeita com uma baixa afinidade para a água (Batidzirai *et al.*, 2013, Arias *et al.*, 2008, Prins *et al.*, 2006, Pentananun *et al.*, 1990).

Os produtos da torrefação da biomassa lignocelulósica são aproximadamente 70 – 90 % de sólidos, 6 – 35 % líquidos e 1 – 10 % gases em base mássica, a fração sólida conhecida como carvão é a que apresenta mais interesse (Ciolkosz *et al.*, 2011). A torrefação cria diversas vantagens como:

- Redução do custo de transporte e armazenamento (Uslu *et al.*, 2008),
- Densidade energética superior ao seu estado natural (Prins *et al.*, 2006, Chen *et al.*, 2012)
- Melhora a moabilidade da matéria vegetal (Ibrahim *et al.*, 2013, Arias *et al.*, 2008, Phanphanich *et al.*, 2011).

As condições ótimas para a torrefação foram estabelecidas em valores de até 30 % de perdas mássicas, que originam um aumento de 20 % no poder calorífico superior (Peng *et al.*, 2013). Está bastante documentado o efeito positivo da torrefação na combustão (Rousset *et al.*, 2011, Chen *et al.*, 2012), co-inceneração (Li *et al.*, 2012), co-gasificação (Couhert *et al.*, 2009) e na pelletização da biomassa (Li *et al.*, 2012), quando comparado com o uso da biomassa normal. A torrefação pode diminuir até 85% a necessidade de gastos energéticos durante o processamento (Hilaire *et al.*, 2014), enquanto conserva cerca de 80 – 95 % da energia contida na biomassa original (Ciolkosz *et al.*, 2011).

Quando a biomassa é torrefeita o comportamento térmico desta reação o fator mais importante em todo o processo para um correto pré-tratamento (Wei-Hsin *et al.*, 2013). O controlo da temperatura durante o processo de torrefação irá ser afetado por reações endotérmicas e exotérmicas, influenciando a qualidade do produto final pela remoção da humidade, alterações estruturais e estabilização higroscópica (Wei-Hsin *et al.*, 2013). Os carvões obtidos na torrefação são compostos por Carbono e Oxigénio com pequenas quantidades de Azoto e Hidrogénio, à medida que a temperatura aumenta as proporções dos seus constituintes alteram-se e também o pH da biomassa torrefeita aumenta (Sadaka e Negi *et al.*, 2009). As alterações intramoleculares e intermoleculares são bastante complexas produzindo óxidos, degradando ácidos orgânicos entre muitos outros efeitos. A torrefação da biomassa provoca também a libertação de gases como CO₂, CO e diversos compostos orgânicos como ácido acético, ácido fórmico, metanol, fenóis, furfural, compostos de fluor entre outros (IEA Bioenergy Task 32 report, 2012). Como se pode ver na Tabela 1.5 o aumento da temperatura de torrefação está sempre associado a uma perda de energia, e também a uma maior flutuação entre as frações sólidas líquidas e gasosas da biomassa tratada.

Tabela 1. 5 Impacto torrefação diferentes biomassas

Biomassa	T (°C)	Gás %	Líquido %	Sólido %	Composição Sólida %			Energia Retida %	Referência
					C	H	O		
Pinheiro	230	0,6	7,0	92,4	49,7	5,9	44,3	96,5	Pach <i>et al.</i> , 2002
Pinheiro	250	1,0	10,8	88,2	50,9	5,8	43,2	94,4	
Pinheiro	280	2,1	19,8	78,1	56,4	5,5	38,0	93,9	
Bétula	230	0,8	6,0	93,2	48,2	5,9	45,7	93,8	Ciolkosz <i>et al.</i> , 2010
Bétula	250	1,2	10,8	88,0	49,5	5,7	44,7	90,0	
Bétula	280	2,0	19,0	79,0	51,3	5,6	43,0	84,3	
Salgueiro	230	1,0	8,0	91,0	45,6	5,9	48,2	94,4	
Salgueiro	250	1,5	13,0	85,5	45,8	5,8	48,1	88,4	
Salgueiro	280	3,0	18,0	79,0	46,3	5,6	47,7	81,8	
<i>Miscanthus</i>	230	1,0	10,0	89,0	44,4	6,1	48,7	87,7	Couhert <i>et al.</i> , 2009
<i>Miscanthus</i>	250	2,0	15,0	83,0	47,4	5,8	46,1	87,7	
<i>Miscanthus</i>	280	7,0	24,0	69,0	51,3	5,7	42,4	80,0	

Um aumento de temperatura irá provocar a oxidação de mais moléculas da biomassa diminuindo o seu teor de energia. Desta forma tendo em conta a importância que a torrefação possui pretende-se estudar, avaliar e comparar o estudo da torrefação da biomassa de *E.globulus* não apenas no seu estado natural mas após um tratamento por Hidrodestilação, que será descrito num novo capítulo e que permite obter outras frações de interesse para uma maior valorização da biomassa.

1.4 Conceito de Biorefinaria

Semelhante aos processos e métodos existentes na indústria petroquímica, o conceito de biorefinaria é uma abordagem industrial que tem como missão e objetivo, a transformação da biomassa em produtos de valor acrescentado, através de processos integrados e de modo a minimizar a produção de resíduos (Gírio *et al.*, 2008). Os processos tecnológicos não são no entanto universais para a biomassa, dependem das suas características intrínsecas, e usualmente são propostos três diferentes pontos de partida para os processos adjacentes (Gírio *et al.*, 2008):

- Plataformas bioquímicas: usam os açúcares para a produção de metabólitos como álcoois através do uso de por exemplo a fermentação.
- Plataformas termoquímicas: uso de processos termoquímicos para a produção de gás de síntese entre outros

- Plataformas de biogás e de hidrocarbonetos: utilizam matérias-primas mais abrangentes como o uso de RSU para o caso de biogás e também de hidrocarbonetos através do cultivo de algas.

Genericamente as biorefinarias distinguem-se por usarem materiais no estado bruto e podem também ser classificadas de acordo com os diferentes tipos matéria-prima utilizada (Girio *et al.*, 2008):

- Biorefinarias Verdes – Caracterizam-se por usar uma biomassa fresca como erva, alfafa e cereais em crescimento (Girio *et al.*, 2008), o foco principal da sua produção irá estar direcionado para aminoácidos, proteínas, enzimas, etanol e ácido láctico entre muitos outros (Kamm, Gruber et al, 2006)
- Biorefinarias de Cereais – Usam como matéria-prima cereais como centeio, trigo e milho, onde o grão é separado da palha, sendo que a palha constitui cerca de 80% do peso da biomassa. Como a palha e o grão tem constituições muito diferentes, a sua separação permite obter matérias-primas lignocelulósicas como lenhina, hemicelulose e celulose, mas também produtos de maior valor acrescentado como alimentos, óleos, produtos químicos e farmacêuticos e ainda materiais como cimento (Kamm, Gruber et al, 2006)
- Biorefinarias lignocelulósicas - usam a biomassa rica em lignocelulose que após um fracionamento em celulose, hemicelulose e lenhina, é possível produzir produtos com boa aceitação no mercado e na indústria petroquímica.

Como se pode ver na Figura 1.4 a gama de produtos finais é muito completa indo desde combustíveis sólidos, a polímeros e resinas, etanol celulósico, solventes e lubrificantes.

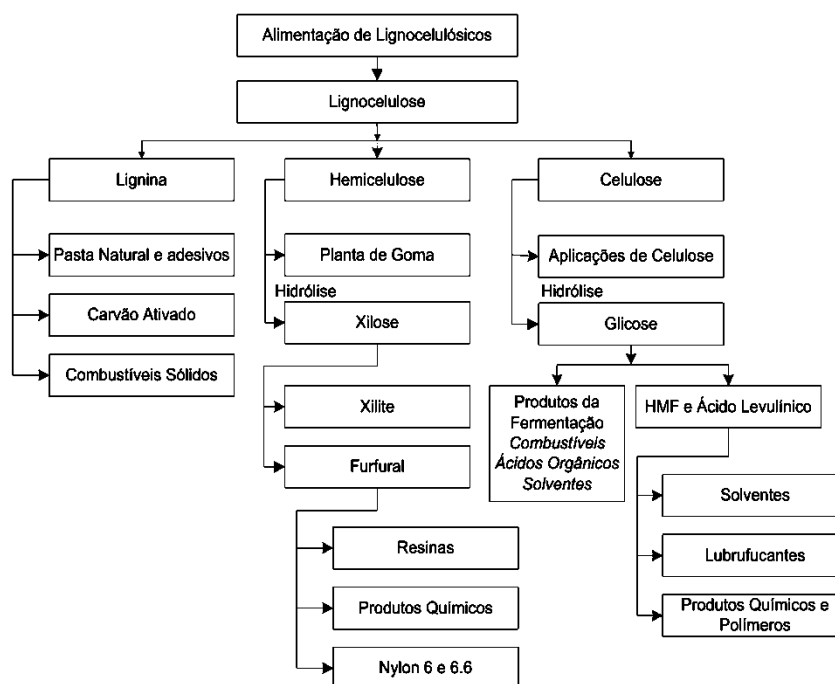


Figura 1. 4- Biorefinaria Lignocelulósica, retirado de Fernanda Cabral Borges – Um modelo conceitual de Biorefinaria com estrutura descentralizada

É do interesse do trabalho prático seguir o modelo desta biorefinaria pois como mencionado acima pretende-se a estabilização da biomassa lignocelulósica para a sua conversão em combustíveis sólidos ou mesmo para pirólise ou gasificação.

A Figura 1.5 representa um possível modelo que poderia ser usado neste trabalho como intuito de valorizar as frações das cascas e folhas do eucalipto que hoje ainda pouca valorização tem. A integração de processos combinados seria uma mais-valia pois permitirá obter produtos diferentes e atingir segmento de mercado mais abrangentes.

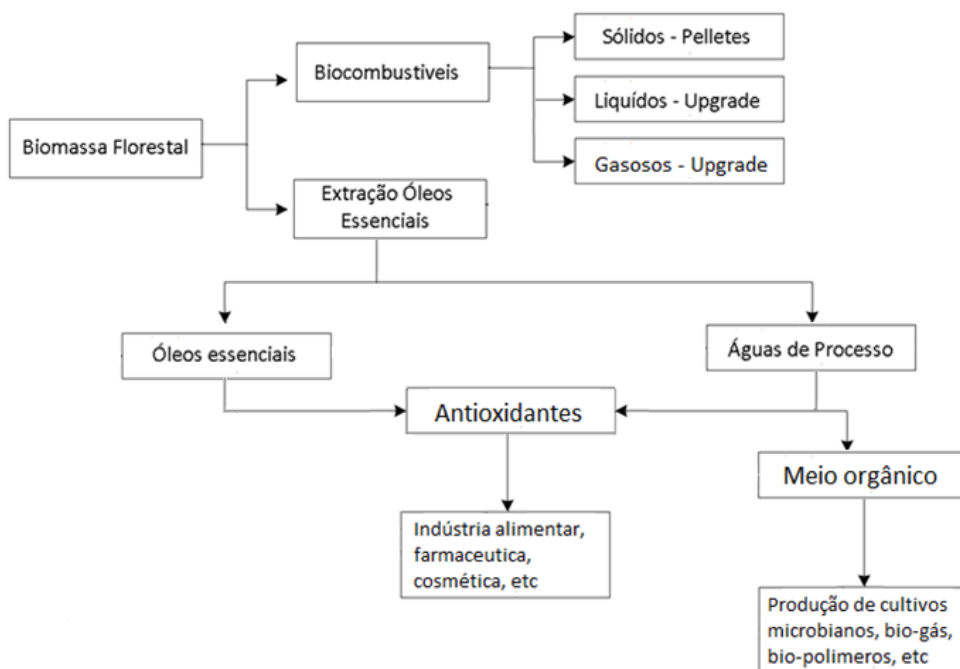


Figura 1. 5- Conceito de Biorefinaria baseado na extração de óleos essenciais

Beneficia-se assim a viabilidade do projeto e também a sua execução a nível orçamental diminuindo os custos de todos os processos inerentes, bem como as perdas e eliminando a geração de resíduos, de entre os quais a água, que têm um grande peso económico e ambiental. Ao permitir a reutilização da água com uma elevada carga orgânica e mineral, para a área agrícola evita-se o desperdício da mesma gerando novas oportunidades de mercado. No entanto será sempre necessário também dar uma finalidade à biomassa que atualmente está muito limitada nas suas aplicações energéticas devido ao seu elevado teor de minerais.

Nas Tabelas 1.6 e 1.7 é possível observar diferentes tipos de extração de biomassa vegetal, e como se pode ver a extração alcalina é a que possui uma maior eficácia de remoção dos componentes vegetais com uma gama de rendimentos de 10 % a 70 % para algumas espécies.

Tabela 1. 6- Diferentes tipos de extrações não alcalinas sequenciais relatadas na literatura

Artigo	Espécie	1ª Extração Solvente: diclorometano		2ª e 3ª Extração Solvente: etanol ou metanol		4ª Extração Solvente: água		Teor de cinzas (%, b.s.)	Holocelulose (%, b.s.)
		Rendimento (%, b.s.)	Tempo (h)	Rendimento (%, b.s.)	Tempo (h)	Rendimento (%, b.s.)	Tempo (h)		
Pereira, et al., 2012	<i>Picea abies</i>	4,8	1,5	0,3	1,5 (2ªextração)	11,2	1,5	3,3	42,7
				5,3	1,5(3ªextração)				
	<i>Pinus sylvestris</i>	4,2	1,5	0,2	1,5 (2ªextração)	9,2	1,5	4,6	37,6
				5	1,5 (3ªextração)				
Pereira, et al., 2013	<i>Betula pendula</i>	5,1	1,5	0,5	1,5 (2ªextração)	5,2	1,5	2,9	49,8
				5,5	1,5 (3ªextração)				
	<i>Eucalyptus globulus</i>	0,9	1,5	0,2	1,5 (2ªextração)	4,1	1,5	12,1	62,6
				1,3	1,5 (3ªextração)				
Sen, et al., 2010	<i>Quercus cerris</i>	10,9	1,5	3,4	1,5 (2ªextração)	2,4	1,5 (3ªext.)	-	-

Tabela 1. 7- Diferentes tipos de extrações alcalinas relatados na literatura

Referência	Espécie	Extração Alcalina (NaOH) % (b.s.)		Extração com diclorometano % (b.s.)	Extração com álcool % (b.s.)		Extração com água % (b.s.)	
		Madeira	Casca	Casca	Madeira	Casca	Madeira	Casca
Poo, <i>et al.</i> , 2008	<i>Parthenium argentatum</i>	33,1	56,02		6,57	22,03	10,34	15,39
		33,47	56,15		7,86	26,85	12,81	22,25
		28,29	58,96		5,46	22,44	7,97	18,25
	<i>P. tomentosum</i>	19,17	70,62		2,78	18,11	6,4	33,95
	<i>P. argentatum bagasse</i>	51,83			14,98		25,88	
	<i>Asclepias syriaca</i>	31,3	47,87		2,752	7,71	10,31	24,8
	<i>Acer rubrum</i>	17,1	34,15		4,63	12,84	7,46	28,15
Fradinho <i>et al.</i> , 2002	<i>Pinus pinaster</i>		10,8	3,1		10,3		3,2
	<i>Pinus pinaster</i> (apenas extração alcalina)		33,6					

No entanto também é possível ver que para o caso do género *Pinus* a extração alcalina removeu 33.60 % e a extração alcoólica extraiu 33,53 %, o que evidencia que a classe e tipo de compostos é que deve ser tida em conta para a seleção do solvente.

No decorrer deste trabalho prático optou-se pelo uso de uma extração não alcalina de modo à biomassa não ficar mais contaminada por sais e minerais, o que seria um inconveniente para a posterior transformação em biocombustíveis sólidos e/ou líquidos.

1.5 Óleos Essenciais

Os óleos essenciais, também chamados óleos etéreos ou voláteis, são líquidos oleosos obtidos de flores, sementes, folhas, gomos, galhos, cascas, ervas, madeira, frutos e raízes. Eles podem ser obtidos pela aplicação de pressão, *enfleurage*, ou extração no entanto o método de hidrodestilação é o mais usual na produção comercial destes óleos (Van de Braak & Leijten 1999).

Do ponto de vista clássico a sua constituição química engloba terpenos, principalmente monoterpenos e sesquiterpenos no entanto existem outros compostos que podem ser co-distilados como coumarinas, antraquinonas, alcaloides e cadeias alifáticas (Victor 2015).

O termo “óleo essencial” foi cunhado no século XVI por um ilustre cientista que reformulou a medicina, Paracelsus Von Hohenheim que apelidou o componente ativo de um medicamento por *Quinta essentia* (Guenther 1948).

São várias as definições existentes para óleos essenciais no entanto a mais exata será sem dúvida a proposta por Schilcher, Hegnauer e Cohn-Riechter cuja descrição é sumariada por Sonwa (2000) e se transcreve: “Óleos essenciais são produtos ou misturas de produtos, que são formados no citoplasma e estão normalmente presentes na forma de pequenas gotas entre as células. Estes são voláteis e possuem aromas característicos da espécie de onde são extraídos”.

São conhecidos cerca de 3000 tipos de óleos essenciais dos quais 300 têm uma grande importância económica, destinados principalmente para a produção de fragâncias e também alguns sabores (Van de Braak & Leijten 1999, Burt 2004).

A destilação foi o primeiro método para a obtenção destes óleos e o seu uso data desde 2000 a.c. (Guenther 1948); Hipócrates o pai da medicina afirmava que “uma maneira para ser saudável era tomar banhos aromáticos e massagens perfumadas todos os dias” (Valerie 1991).

Até recentemente os óleos essenciais eram apenas estudados devido às suas fragâncias e sabor, mas ultimamente foram reconhecidos como compostos farmacêuticos devido ao seu potencial como agentes terapêuticos (Harris *et al.*, 2010, Lis-Balchin *et al.*, 2010). Este reconhecimento ocorre especialmente nos óleos obtidos de Eucalipto, Hortelã-pimenta, Anis e algumas espécies de Salvia (Victor 2015).

Estes óleos são usados como agentes expetorantes para o tratamento da tosse e bronquite, agentes antimicrobianos, descongestionantes do trato respiratório, como carminativo entre outros (Victor 2015, Ormancey 2011, Nychas 1995).

Os óleos essenciais têm aplicações na área agrícola e alimentar pela sua atividade antibacteriana, antifúngica, antiviral, nematocida, inseticida e propriedades antioxidantes (Turek & Stintzing 2013, Lopez-Reyes *et al*, 2013). Devido a estas características o seu uso como antioxidantes e conservantes alimentares tem sido sugerido (Tiwari *et al* 2009, Hyldgaard *et al* 2012), e têm também sido testados como componentes de embalagens alimentares (Kuorwel *et al* 2011) ou como protetores de plantas e plantações (Adorjan & Buchbauer 2010).

A constituição dos óleos de Eucalipto é independente da espécie como se pode ver na Tabela 1.8.

Tabela 1. 8 - Constituintes do óleo de Eucalipto em três espécies distintas (Adaptado de Maciel *et al* 2010)

Constituinte	Concentração Relativa (% m/m)		
	<i>E. staigeriana</i>	<i>E. citriodora</i>	<i>E. globulus</i>
α -pineno	3.27	1.1	4.15
o-cimeno	1.76	-	2.93
(+) Limoneno	28.82	-	8.16
1,8-Cineol	5.39	0.8	83.89
α -terpinol	9.4	7.3	-
(-) Isopulegol	-	71.77	-
B-citronelal	0.8	4.3	-
Isopulegol	-	2.9	-
B-citronelol	-	-	-
Z-citral	10.77	-	-
Trans-geraniol	4.2	-	-
E-citral	14.16	-	-
Geraneato de Metilo	3.66	-	-
Acetato de Geraniol	3.86	-	-
Total	86.09	88.17	99.13

Numa estimativa de 2010 onde se avaliaram as plantas aromáticas e medicinais silvestres em Portugal as folhas de eucalipto foram as mais comercializadas com cerca de 48300 kg de peso seco o que mostra um grande aproveitamento de um subproduto da indústria madeireira e limpeza florestal. O volume de produção de óleo essencial foi 12010 kg sendo o maior seguido pelo óleo essencial de alecrim com apenas 715 kg. (Barata *et al*, 2011).

Dentro das mais de 600 espécies de eucalipto descritas na literatura, menos de 200 foram examinadas em relação ao teor de óleos essenciais e menos de 20 tem sido usadas na exploração comercial (Vitti & Brito 2003).

Segundo Vitti e Brito os óleos essenciais de eucalipto encontram-se divididos em três categorias consoante o seu uso: óleos essenciais com uso medicinal, industrial e para uso de perfumaria (Vitti & Brito 2003).

Tabela 1. 9- Rendimentos e componentes de óleos essenciais de Eucalipto (adaptado de Vieira, 2004).

Espécie	Componente principal		Rendimento de extração total
	Nome	Teor (%)	
Óleos medicinais			
<i>E. camaldulensis</i>	Cineol	80 - 90	0.3 - 2.8
<i>E.cneorifolia</i>	Cineol	40 -90	2.0
<i>E. dives (var. cineol)</i>	Cineol	60 – 75	3.0 – 6.0
<i>E. dumosa</i>	Cineol	33 -70	1.0 – 2.0
<i>E. elaeophara</i>	Cineol	60 – 80	1.5 – 2.5
<i>E. globulus</i>	Cineol	60 – 85	0.7 – 2.4
<i>E. lecoxylon</i>	Cineol	65 – 75	0.8 – 2.5
<i>E. oleosa</i>	Cineol	45 – 52	1.0 – 2.1
<i>E. polybractea</i>	Cineol	60 – 93	0.7 – 5.0
<i>E.radiata subesp.radiata</i>	Cineol	65 – 75	2.5 – 3.5
<i>E. sideroxylon</i>	Cineol	60 - 75	0.5 – 2.5
<i>E. smithii</i>	Cineol	70 - 80	1.0 – 2.2
<i>E. viridis</i>	Cineol	70 - 80	1.0 – 1.5
Óleos industriais			
<i>E. dives (var. felandreno)</i>	Felandreno	60 – 80	1.5 – 5.0
<i>E. dives (var. piperitona)</i>	Piperitino	40 – 56	3.0 – 6.5
<i>E. Elata (var. piperitona)</i>	Piperitona	40 – 55	2.5 – 5.0
<i>E. radiata subesp. Radiata</i>	Felandreno	35 - 40	3.0 – 4.5
Óleos para perfumaria			
<i>E. citriodora</i>	Citronelal	60 – 80	0.5 – 2.0
<i>E. macarthurii</i>	Ácido de geranil	60 – 70	0.2 – 1.0
<i>E. staigerana</i>	Citral (a + b)	16 - 40	1.2 - 1.5

Na Tabela 1.9 é possível ver a diferença de rendimentos de extração por hidrodestilação para cada tipo de espécie e também algumas variedades em especial, sendo que o mínimo e máximo rendimento de extração foi de 0.2 e 6.5% respetivamente, e onde a média se situa em cerca de 2.5 %. É sempre importante ter em conta que são diversos fatores que influenciam a obtenção de óleos do eucalipto como: a variabilidade genética, a idade das folhas, condições

ambientais, o tipo de práticas de silvicultura aplicadas, os métodos de extração e até o processo de amostragem das folhas (Vitti & Brito, 2003).

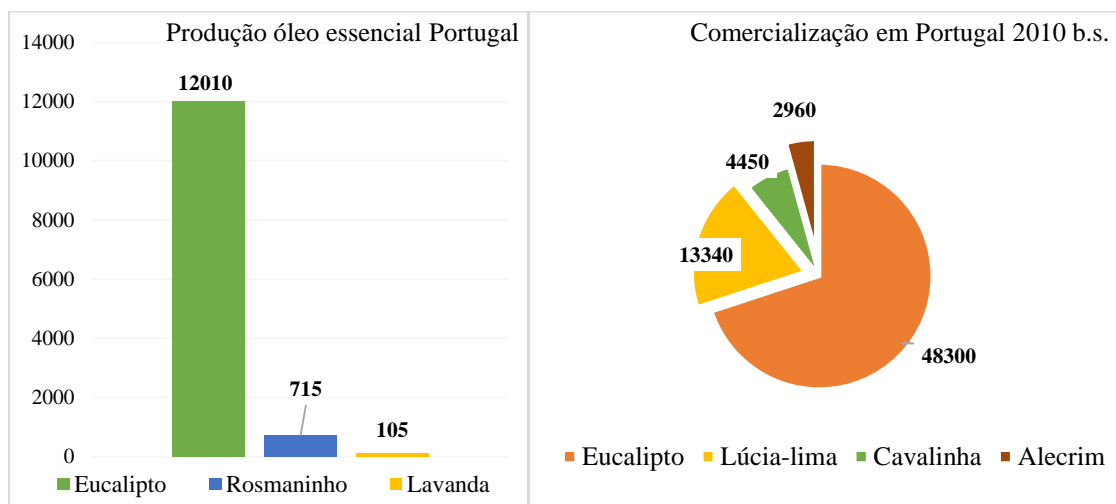


Figura 1.6 - Principais volumes de óleo essencial produzidos em Portugal (kg) e volume de comercialização de folhas em Portugal (ton b.s.) Barata *et al.*, 2011

Como é possível ver na Figura 1.6 os volumes de produção de óleos essenciais e de comercialização de folhas em Portugal de eucalipto, apresentam valores muito superiores ao de outras espécies. Presume-se que a explicação para esta discrepância de valores seja o baixo custo da matéria-prima e a falta de usos para este resíduo. No entanto a quantidade de resíduos totais produzidos não é infelizmente mencionada na literatura ou em qualquer entidade reguladora ou governamental, pelo que não é possível ter a noção do volume total de resíduos produzidos anualmente.

2- Metodologia

2.1- Preparação do material Vegetal

2.1.1.1 Identificação das amostras

A biomassa foi obtida por cedência de um produtor agroflorestal e a sua proveniência é da zona do Parque nacional da Serra da Arrábida. No entanto desconhece-se a idade da árvore da qual foram retiradas, no entanto as mesmas eram frescas pois o seu corte tinha sido à menos de 24 h. As amostras analisadas foram agrupadas da seguinte forma de acordo de proveniência relativamente à planta e de cordo com o tipo de moagem utilizada no moinho.

Tabela 2. 1 Codificação utilizada para as amostras

Tipo de resíduo	Proveniência	Designação
Eucalipto	Casca	Moagem com pré- malha 10mm
		Moagem com pré- malha 60mm
		Moagem com pré- malha 100mm
		Moagem com pré- malha 200
	Folhas	Moagem com pré- malha 60mm
		Moagem com pré- malha 100mm
		Moagem com pré- malha 200mm

2.1.1.2 Trituração e fracionamento da amostra

As amostras foram submetidas a moagem num moinho de facas modelo RETSH-S2000, com um sistema de pré-malhas em diferentes granulometrias 10, 20, 60, 100 e 200 mm (Fig. 2.1). Após a trituração da amostra a mesma foi fracionada usando um sistema de peneiras mecânicas RETESH-AS200 que permitia a separação em cinco intervalos de granulometria diferentes.

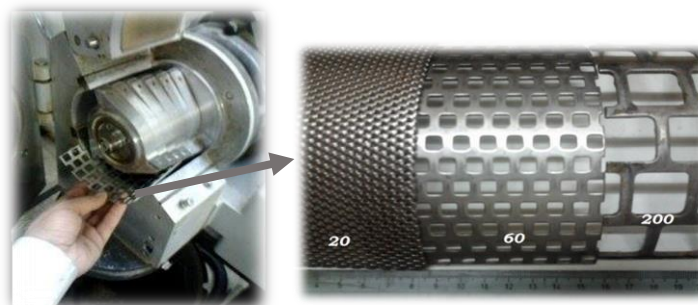


Figura 2. 1- Moinho de facas e Sistema de Pré-malhas

A Tabela 2.2 ilustra as diferentes escalas usadas para as pré-malhas consoante o tipo de sistema de medida, pois um têm uma ordem ascendente e outro um ordem descendente.

Tabela 2. 2 Comparação entre Sistema Imperial e Universal

Sistema Americano (Mesh)	Sistema Internacional (μm)
< 20	> 850
20 - 40	850 – 450
40 - 60	450 - 250
60 - 80	250 – 180
> 80	< 180

2.2 Análise Aproximada

2.2.1 Determinação do teor de Humidade

A determinação do teor de humidade foi realizada de acordo com a norma BS EN 14474-2:2009. Inicialmente, secaram-se as caixas de Petri a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 1 h na estufa (Memmert, tipo U-30, 220 V, 50/60 Hz, 1400 W, $T_{\text{máx}} = 220^\circ\text{C}$). Posteriormente deixaram-se arrefecer as caixas de Petri por 1 hora até atingirem a temperatura ambiente num exsiccador. Foram depois pesadas numa balança analítica (Mettler Toledo AB204-S, $d=0,1\text{ mg}$). Em cada uma foram colocadas aproximadamente 10 g de amostra, pesando-se o conjunto caixa de Petri + amostra. As amostras foram então colocadas na estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$, durante 12h. Após esse período, foram retiradas da estufa, arrefecidas até à temperatura ambiente em exsiccador e posteriormente pesadas. Considerou-se peso seco final após este atingir uma massa constante. O teor de humidade, definiu-se da seguinte forma:

$$\% \text{ Humidade} = \frac{\text{Biomassa Humida} - \text{Biomassa seca}}{\text{Biomassa Humida}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

2.2.2 Determinação do teor de matéria volátil

O procedimento da norma BS EN 15148:2009 foi usado para determinar teor de matéria volátil em cada amostra. Segundo a norma este é quantificado usando uma mufla à temperatura de $900 \pm 10^\circ\text{C}$, numa atmosfera pobre em oxigénio, durante um tempo estabelecido de 7 min. Primeiro realizou-se a calcinação dos cadinhos de porcelana e respetivas tampas na mufla à temperatura de 1000°C durante 15 min, para remover qualquer contaminante orgânico. De seguida, os cadinhos com tampa foram arrefecidos até à temperatura ambiente e pesados, usando

uma balança analítica. A cada cadinho foi adicionado aproximadamente 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho com tampa e amostra. De seguida colocou-se o conjunto na mufla, à mesma temperatura de calcinação, durante 7 minutos. O conjunto foi pesado após arrefecer até à temperatura ambiente. O cálculo da matéria volátil foi feito usando a seguinte equação:

$$\% \text{ Matéria Volátil} = \frac{\text{Massa perdida a } 900^{\circ}\text{C, 7 min}}{\text{Massa de amostra}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

2.2.3 Determinação do teor de Cinzas

O teor de cinza em cada amostra foi determinado com base no procedimento da norma BS EN 14775:2009, pela combustão completa na mufla à temperatura de $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$, com a presença de oxigénio atmosférico em excesso, tendo por base a comparação à necessidade estequiométrica. O primeiro passo consistiu na calcinação dos cadinhos de porcelana a $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$, durante 60 minutos. Estes foram retirados da mufla, arrefecidos até temperatura ambiente e pesados na balança analítica. A cada cadinho adicionou-se cerca de 1 g de amostra e pesou-se o conjunto cadinho + amostra. Posteriormente, as amostras foram incineradas na mufla a $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$ durante 120 minutos. Após este período de tempo, os cadinhos foram retirados da mufla, sendo arrefecidos até à temperatura ambiente e posteriormente pesados até atingirem uma massa constante. Em caso de combustão incompleta, pela observação de uma cor cinza escuro em alguns pontos, repetiu-se todo o procedimento sem realizar a calcinação dos cadinhos. O teor de Cinzas em percentagem foi calculado da seguinte forma:

$$\% \text{ Teor de Cinzas} = \frac{\text{Massa de cinzas}}{\text{Massa de amostra}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

2.2.4 Determinação do teor do carbono fixo

A determinação do teor em carbono fixo, CF (%), foi feita por diferença entre 100% e a soma dos teores, em %, de cinza (A (%)) e matéria volátil (MV (%)) (Viana et al., 2012)). Esta relação está discriminada na equação abaixo.

$$\% \text{ Carbono fixo} = 100 - (\% \text{ teor de Cinzas} + \% \text{ Matéria volátil}) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

2.2.5 Transformação de Base Húmida para Base Seca

A conversão dos parâmetros percentuais de Cinzas, Matéria Volátil e Carbono fixo foi realizada da seguinte forma:

$$\% \text{ Teor de Cinzas base seca} = \% \text{ Teor de Cinzas} \times \frac{100}{100 - \% \text{ Humidade}} \quad (\text{Eq. 2.5})$$

$$\% \text{ Matéria Volátil base seca} = \% \text{ Matéria Volátil} \times \frac{100}{100 - \% \text{ Humidade}} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

$$\% \text{ Carbono Fixo base seca} = \% \text{ Carbono Fixo} \times \frac{100}{100 - \% \text{ Humidade}} \quad (\text{Eq. 2.7})$$

2.3 Extração de compostos dos resíduos de Eucalipto

2.3.1 Extração por Soxhlet

No extrator de Soxhlet foi colocado um cartucho previamente pesado com 10 g do material vegetal, após a estrutura estar montada foram colocados 250 mL do solvente juntamente com reguladores de ebulição. Após uma verificação cuidadosa de segurança em todos as juntas de vidro e sistema de condensação, colocou-se a manta térmica e ligou-se o sistema durante 4 horas, foi como início desde o primeiro refluxo de solvente. No total foram realizadas três extrações sequenciais com diclorometano, metanol e água. A sequência de solventes baseou-se na polaridade, e segue a ordem do menos polar para o mais polar. Após a conclusão da extração removeu-se a manta térmica e aguardou-se cerca de 45 minutos até desligar os condensadores. O total dos extrativos foi considerado como a diferença entre a massa inicial e a massa após a última extração.

$$\text{Extrativos Diclorometano} = \text{Massa inicial} - \text{Massa 1}^{\text{a}} \text{ extração} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

$$\text{Extrativos Metanol} = (\text{Massa inicial} - (\text{Extrativos Diclorometano}) - 2^{\text{a}} \text{ extração}) \quad (\text{Eq. 2.9})$$

$$\text{Extrativos Água} = (\text{Massa inicial} - (\text{Extrativos Diclorometano}) - (\text{Extrativos Metanol})) - \text{Massa 3}^{\text{a}} \text{ Extração} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

$$\text{Total de extrativos} = \text{Massa Inicial} - \text{Massa final} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

2.3.2. Hidrodestilação

Num balão de fundo redondo com o volume total de 1000 mL, foram colocados 100 g do material vegetal a analisar, folhas ou casca respetivamente, e foram adicionados 750 mL de água; a mistura foi levada lentamente à ebulição até ser obtido um volume final de 500 mL de destilado. Foram adicionados mais 500 mL em adições sequenciais de 100 mL, perfazendo um volume total de 1250 mL de água usados por extração.

Imediatamente após o final da extração, armazenou-se e aguardou-se quando a temperatura estivesse em equilíbrio com a do meio ambiente (25 °C). Cuidadosamente com o uso de uma pipeta de *Pasteur* recolheu-se o volume de óleo.

Deu-se então a extração dos óleos dos resíduos, da seguinte forma: 300 mL do extrato foram sujeitos à extração com 100 mL hexano 95%, este processo foi repetido três vezes. O total das frações de hexano foram combinadas e sujeitas a uma desidratação usando sulfato de sódio anidro. Posteriormente as frações desidratadas foram colocadas num balão previamente tarado e o solvente foi removido num evaporador rotativo (Buchi Rotavapor R-200) sob vácuo a 40 °C.

O óleo residual foi determinado pela diferença antes e depois da evaporação do solvente.

2.4 Determinação de Fenólicos Totais

A quantificação de fenólicos totais foi feita a partir do protocolo da reação de Folin-Ciocalteu (Singleton e Rossi, 1965). Onde 2,5 mL do reativo de Folin-Ciocalteu, previamente diluído com água 1:10, foram adicionados a 2 mL de uma solução de Carbonato de Sódio a uma concentração de 75 g/L, sendo posteriormente adicionados 0,5 mL do extrato. A mistura foi então incubada a 50 °C por 5 minutos, após arrefecimento a sua absorvância foi medida a 760 nm.

O conteúdo de fenóis totais da amostra foi calculado usando uma curva de padrão de Ácido Gálico, com concentrações de 10 – 400 µg/mL, o conteúdo fenólico foi expresso em mg de Ácido Gálico equivalentes por mL do extrato (µgGAE / mL extrato). As análises foram feitas em triplicado, e o seu valor médio foi utilizado. Na realização desta análise foram quantificados os fenóis presentes tanto na extração de Soxhlet como da hidrodestilação, excetuando para a fração extraída com diclorometano devido a compatibilidades técnicas do método pois a reação não ocorre como esperado.

2.5 Ensaios da torrefação

Para os ensaios da torrefação apenas foram consideradas as frações casca e folha usando uma moagem de 200 mm e também para a casca e folha usando uma moagem de 200 mm e o pré-tratamento de hidrodestilação. Aproximadamente 4 g de amostra de casca foram colocados em cadinhos com tampa, previamente tarados, sendo que os ensaios foram feitos sempre em triplicado. Os cadinhos com tampa contendo a amostra vegetal foram então pesados e submetidos a uma mufla (Nabertherm) a uma vasta gama de temperaturas e tempos de residência como exemplificado abaixo.

Tabela 2. 3 - Temperaturas e Tempos usados na torrefação da biomassa de eucalipto

<i>Fração</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>
200 mm	250	15
		60
	300	15
		30
		45
		60
	350	15
		30
		45
		60

A percentagem mássica perdida pela torrefação em base húmida foi calculada da seguinte forma:

$$\% \text{ Mássica Perdida} = \frac{\text{Massa inicial} - \text{Massa final}}{\text{Massa inicial}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.18})$$

3- Resultados

3.1 Fracionamento da amostra

A moagem foi efetuada no ISA (instituto superior de Agronomia), de forma a obter distintas granulometrias. As pré-malhas são colocadas na parte inferior do moinho para assim os pedaços de biomassa passem pela mesma com um menor esforço, como se pode ver na Fig 2.1. Na mesma imagem é possível ver também todas as pré-malhas usadas (10, 60, 100, 200).

A opção do uso de diferentes pré-malhas deve-se a simulação de perdas pela biomassa na moagem, nomeadamente água e outros compostos, sendo essa a razão da mesma comparação. A simulação de uma moagem industrial para diferentes granulometrias irá permitir a comparação de perdas de água e supostos extrativos que se pretendem usar para valorização. Foi então criado o seguinte esquema de trabalho:

Tabela 3. 1 Pré-Malha usada de acordo com a secção vegetal usada

Proveniência da biomassa de Eucalipto	Malha de pré-moagem (mm)
Casca	10
	60
	100
	200
Folhas	60
	100
	200

Após a moagem foi efetuada a separação por granulometria e observou-se como esperado que consoante a pré-malha seriam obtidos resultados finais diferentes, como demonstrado na Figura 3.1. Para a determinação das frações todas as biomassas foram separadas e posteriormente combinadas, de forma a fazer a composição original.

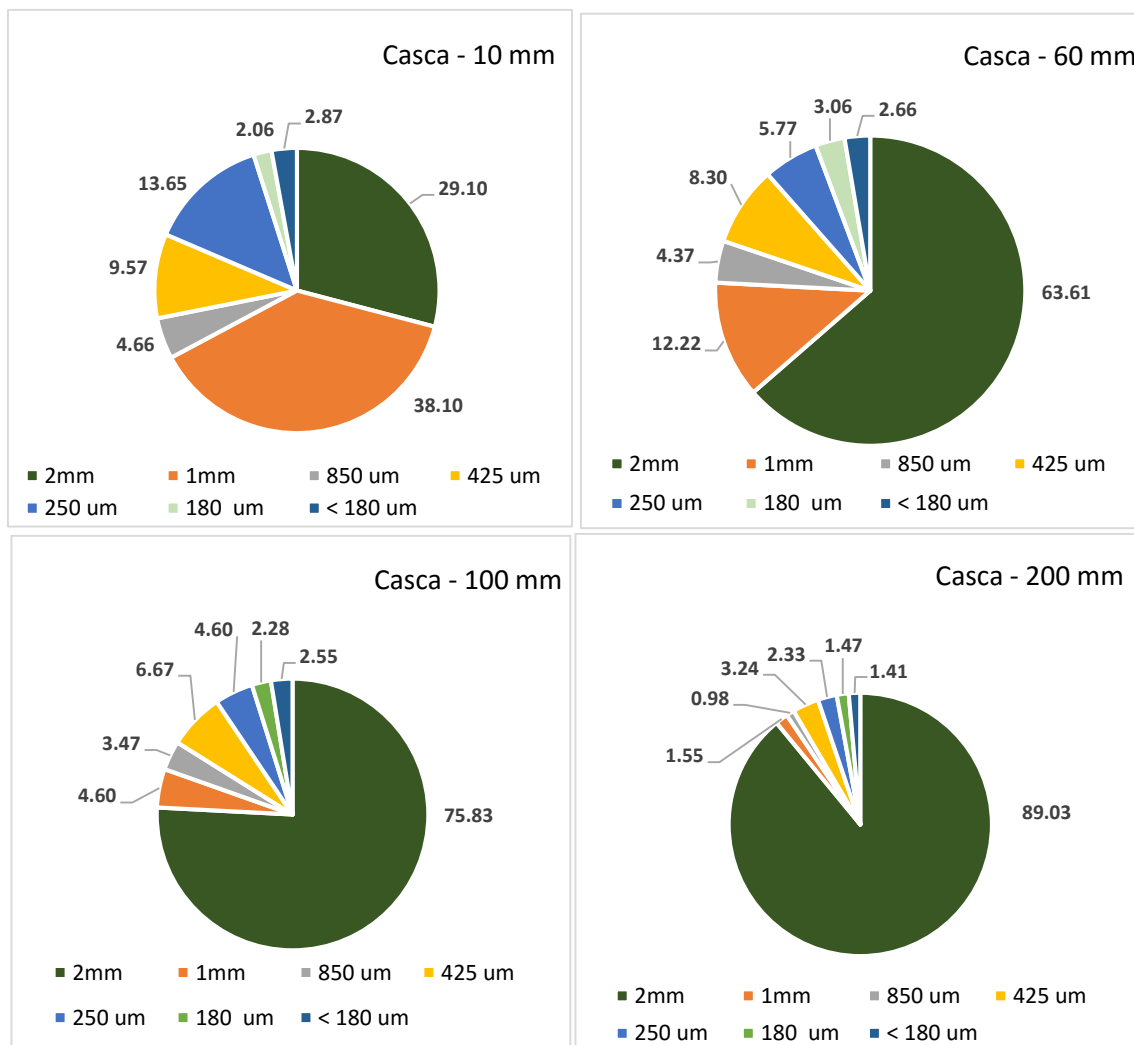


Figura 3. 1 Fracionamento da Biomassa de acordo com a pré-malha usada, resultados em percentagem mássica

Através da análise dos gráficos é possível verificar a diferença de frações obtidas para as diferentes pré-malhas causa um impacto bastante diferente em cada tipo de frações. Sendo que se segue uma tendência, à medida que se usa uma pré-malha maior a granulometria aumenta de 29% para 89% para uma granulometria maior que 2 mm respetivamente.

Pereira et al, reportam que a moagem usando uma granulometria menor provoca uma maior contaminação de metais e por conseguinte poluentes no processo adjacente de aproveitamento da biomassa. Dessa forma irá ser apenas usada a fração de 200 mm no resto dos estudos.

Outras vantagens que podem ser indicadas pelo uso desta fração maior, são o uso de equipamentos com uma menor manutenção pois como foi observado durante a moagem era comum que o moinho necessitasse de manutenção para limpeza em malhas menores que 100 mm.

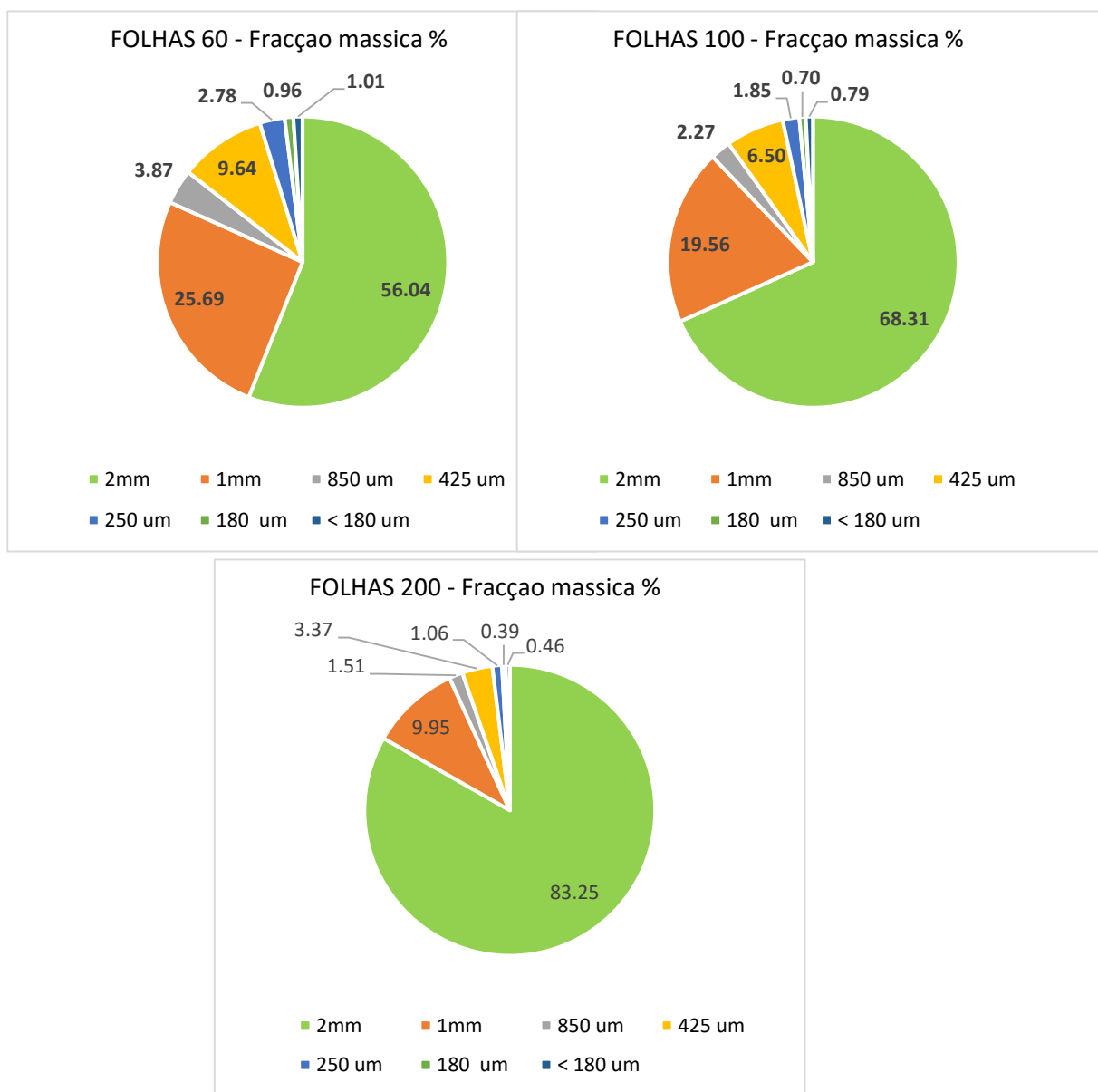


Figura 3. 2- Fracionamento mássico das folhas com pré-malhas diferentes.

Relativamente à moagem das folhas os resultados são bastantes similares aos da casca onde se nota a tendência para o produto final serem partículas de dimensão superior a 2mm. No entanto é importante mencionar que houve a produção de uma maior produção, relativamente à casca, de partículas com a dimensão de 1 mm. Uma das vantagens do uso de uma pré-malha de dimensões maiores, neste caso 200 mm é que também se diminui a geração de partículas de menores dimensões que são potencialmente perigosas para a saúde Humana (IARC, 2013).

3.2 Torrefação

Para a torrefação foram analisados três diferentes fontes de matéria vegetal, a biomassa da casca apenas moída, a biomassa das folhas e casca após a Hidrodestilação, os resultados apresentados são sempre em base seca.

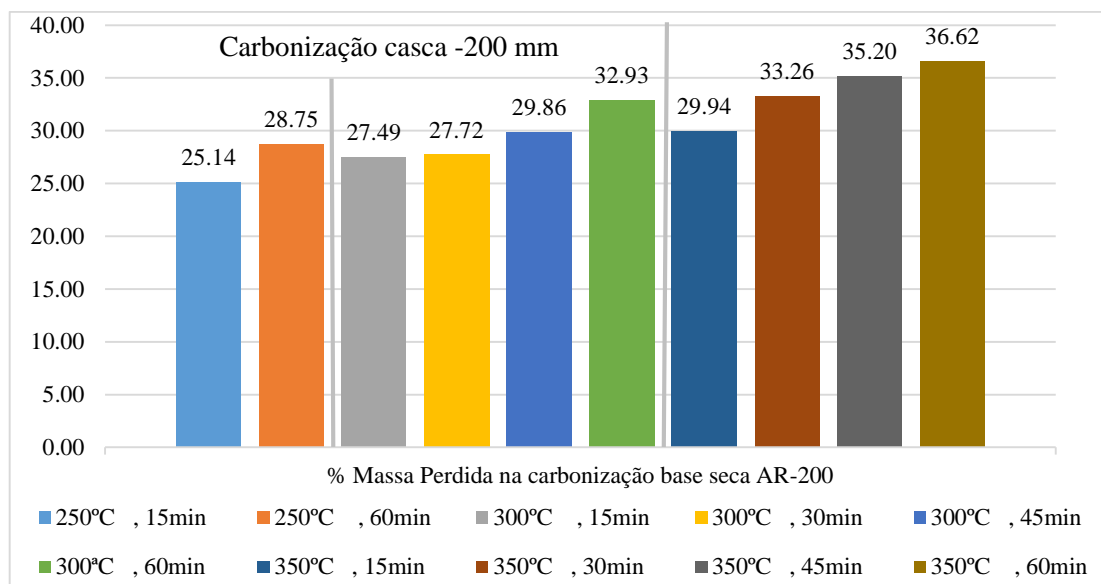


Figura 3. 3- Perdas mássicas da casca com moagem 200 mm sem hidrodestilação b.s

Através das Figuras 3.3 e 3.4, pode-se verificar que existe uma relação entre a temperatura, o tempo e a massa perdida pela biomassa, no entanto um maior tempo e temperatura de residência resulta num produto com um maior poder calorífico (Chen *et al.*, 2015, Grigante & Antolini, 2015).

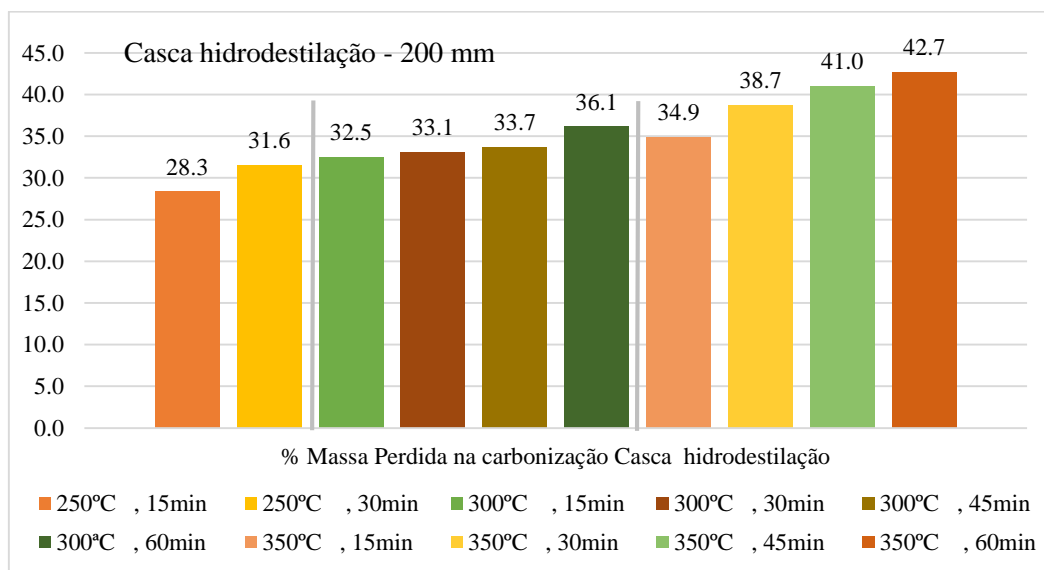


Figura 3. 4-Perdas mássicas da casca com Hidrodestilação moagem 200 mm b.s.

Os melhores resultados em termos de perdas mássicas foram todas as temperaturas e tempos até 300 °C e 45 minutos, uma vez que na literatura se estabelece que o máximo de perdas mássicas deverá ser até 30 %.

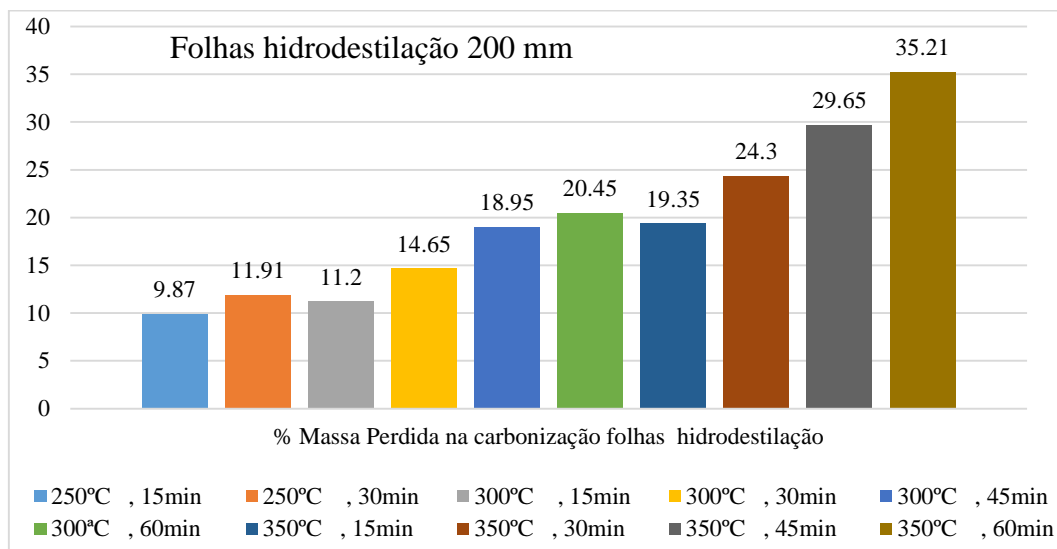


Figura 3. 5- Perdas mássicas das folhas hidrodestiladas com uma moagem de 200 mm

Relativamente aos ensaios da torrefação para as amostras submetidas à hidrodestilação, Figura 3.4, os resultados foram semelhantes aos da fração apenas moída, continua-se a observar –se a tendência de perda mássica com o aumento da temperatura mas observou-se que os valores eram superiores. Supõe-se que seja devido à degradação da lenhina, celulose e hemicelulose, que possivelmente permitam que alguns dos componentes vegetais possam ter uma maior degradação ao estar em contato com a gama de temperaturas usadas. No entanto é possível estabilizar completamente a biomassa a uma gama de temperaturas inferiores e tempos mais curtos neste caso 250 °C por 15 minutos. Já no caso das folhas, esta foi a fração que teve os resultados com a menor perda mássica. Ocorre uma diferença de cerca de 20 % em quase todas as temperaturas e tempos de torrefação. As folhas da hidrodestilação apresentam também o menor teor de cinzas e voláteis, calculou-se que teriam cerca de 80 % de carbono fixo, todos os dados apontam que será interessante do ponto de vista industrial a utilização de folhas de Eucalipto para a bioenergia. No entanto será sempre importante usar o menor tempo de estabilização do produto e a menor temperatura desta forma terá sempre de se confirmar que os produtos podem ser armazenados sem sofrerem alterações durante períodos de tempo considerável.

3.3 Análise aproximada

Para a realização desta análise foram utilizadas as frações de 200mm da casca e folhas após a moagem e também depois de serem submetidas a um pré-tratamento de hidrodestilação, que tem como objetivo a extração do óleo das folhas tendo em vista a sua valorização.

Para a determinação do teor de humidade no caso da biomassa hidrodestilada, seguiu-se o seguinte procedimento: A biomassa foi filtrada por decantação e deixou-se a repousar por 48 h, de modo a perder alguma humidade naturalmente.

Tabela 3. 2 - Resultados da Análise Aproximada

Amostra	Pré-malha (mm)	Humidade (%)	Volateis (%) b.s.	Cinzas (%) b.s.	Carbono Fixo (%)
Casca	200	52,46 ± 0,07	36,44 ± 0,05	5,70 ± 0,09	57,85 ± 0,08
Casca Hidrodestilação	200	62,75 ± 0,08	29,75 ± 0,08	3,36 ± 0,06	66,88 ± 0,09
Folhas	200	67,2 ± 0,09	28,73 ± 0,07	2,26 ± 0,08	68,99 ± 0,09
Folha Hidrodestilação	200	73,32 ± 0,06	19,36 ± 0,08	1,92 ± 0,07	78,71 ± 0,08

Os valores obtidos para a Casca de Eucalipto estão de acordo com a literatura onde diversos autores encontraram resultados muito semelhantes (C. Telmo *et al.*, 2010; Blunk *et al.*, 2005, N. El Bassam 2010). No entanto para as folhas os valores são um pouco diferentes pois Lintern *et al.* 2013, afirmam que o Eucalipto tem uma grande capacidade de ser um bio acumulador e que as folhas são responsáveis por uma maior ou menor fixação de minerais consoante as condições do solo a que estão sujeitas. No entanto Yeng Shuei *et al.*, 1999 obtêm resultados semelhantes para a fração das folhas mas um pouco maiores em relação às cascas.

É possível ver a diferença da aplicação da hidrodestilação na casca do Eucalipto, um elevado teor de carbono fixo e um baixo teor de cinzas são também parâmetros determinantes para a obtenção de um elevado poder calorífico e bom funcionamento do processo de combustão (Samal, & Ali Padarbinda, 2015; Pérez *et al.*, 2006). Assim sendo a hidrodestilação é favorável a processos adjacentes na biomassa como base no teor de carbono fixo, no entanto pressupõe-se na realização deste trabalho, que a quantidade de energia gasta para fornecer o calor de modo a dar-se o arrastamento por vapor, seja de certa forma elevada, para grandes processos Industriais. No entanto a redução de cinzas na casca por hidrodestilação foi de 42 %, e o aumento de carbono fixo foi de 15 %, o que em grandes volumes representam uma grande atração a nível industrial, pois desta forma é assim possível aplicar estes resíduos à produção de biocombustíveis.

No caso das folhas a diferença entre cinzas não é tão notória ficando a diferença em 13% e para o carbono fixo em 16 %. No entanto as folhas do eucalipto pouca ou nenhuma valorização energética tem, uma vez que tradicionalmente são usadas para a extração de óleos (Seid *et al.*, 2014). A alta percentagem de água com que os resíduos saem do destilador pode também ser um

problema para a implementação a nível industrial, pois no presente trabalho prático as amostras foram armazenadas à temperatura ambiente por 2 dias de modo a reduzir um pouco a quantidade de humidade da amostra.

Constata-se que a aplicação da hidrodestilação foi favorável em termos de aumento do carbono na amostra e diminuição de cinzas. Um dos maiores problemas encontrados na conversão térmica de biocombustíveis é a formação de cinzas volantes que causam aglomerações e incrustações em fornos e caldeiras (Hilaire et 2013). Deste modo ao diminuir a quantidade de cinzas na biomassa por este pré-tratamento, obtêm-se condições para a utilização deste resíduo como biocombustível.

3.4 Extração Soxhlet

A extração Soxhlet foi realizada apenas para as cascas uma vez que não é do interesse comercial a aplicação de grandes tempos de extração e o uso de vários solventes potencialmente perigosos quando aos óleos essenciais já podem ser extraídos com água, através da hidrodestilação. A extração decorreu por um período total de 12h sem contar com a paragem para a recolha do extrativo e manutenção da estrutura. Existem diversas formas para proceder a esta extração, relativamente ao tempo e uso de solventes como se pode ver abaixo na Tabelas 1.6 e 1.7, a variação dos valores de extrativos para cada tipo de matéria vegetal ocorre de acordo com a espécie, proveniência e mesmo a idade da biomassa (Domingues *et al.*, 2012). Desta forma um rápido processamento desde o corte até à extração valorizará o teor de extrativos totais, o que se pensa ter ocorrido pois os valores de extrativos foram ligeiramente superiores a outros trabalhos contendo a mesma espécie (Pereira *et al.*, 2012). Os valores de rendimento dos extrativos são apresentados no seu valor bruto, em percentagem individual.

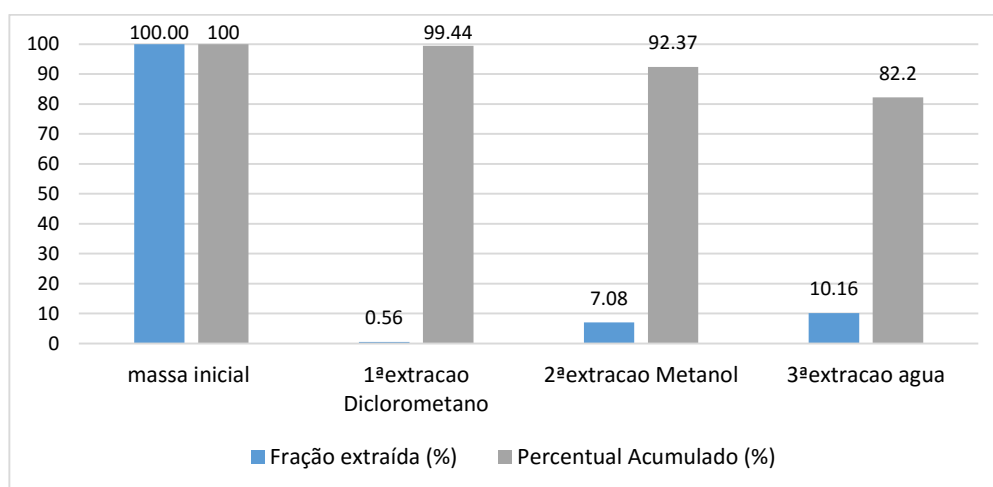


Figura 3. 6- Comparação entre o percentual extraído e acumulado da casca por Soxhlet

Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (Suwei Zhao & Dongke Zhang, 2014), pois a fração que mais extraiu compostos da amostra foi a fração aquosa, no entanto os componentes de interesse como terpenos, fenóis e polifenóis que são substâncias com um vasto interesse comercial (Suwei Zhao & Dongke Zhang, 2014), ficam retidas em solventes com uma menor polaridade, como é o caso de solventes como éter de petróleo, acetato de etilo, diclorometano, etanol, metanol, (Norma TAPPI T204) entre muitos outros. Dessa forma é expectável que as duas primeiras extrações contenham a grande parte do óleo essencial extraído.

Pela análise da Figura 3.4 pode ver-se que ao final da terceira extração o rendimento é de 18 %, um valor bastante significativo devido ao alto volume de produção de resíduos na indústria madeireira que pode beneficiar do uso destes recursos comercialmente.

Embora não tenha sido analisada a composição química exata dos extratos, toda a literatura indica que são extraídos compostos terpénicos e fenólicos (Maciel *et al* 2010, Harris *et al.*, 2010, Lis-Balchin *et al.*, 2010), e que podem apresentar um valor comercial a nível da indústria de alimento, farmacêutica e. Uma vez que estas substâncias promovem a redução de radicais livres impedindo a propagação de doenças como o cancro (Harris *et al.*, 2010, Lis-Balchin *et al.*, 2010, Carla *et al.*, 2013), eles podem ser usados também como conservantes alimentares, e possuem vantagens pois não são tóxicos e não causam alergias (Ahmed *et al.*, 2003, Tapondjou *et al.*, 2005).

3.5 Hidrodestilação

Relativamente à extração de óleos essenciais o rendimento de extração foi de $2,95 \% \pm 0,2$, para as folhas valor que está de acordo com a literatura (Subramanian *et al.*, 2012; Silva *et al.*, 2006), para as cascas não foi recolhido a fração oleosa uma vez que a pequena quantidade da mesma podia ser negligenciada.

Apesar de aparentar ser um valor de rendimento baixo convém referir que segundo Barata *et al.*, 2011 o volume de comercialização de folhas em base seca foi de 48300 Kg e o volume de óleo total produzido de 12010 Kg evidenciando o grande potencial do uso destes resíduos. A falta de usos para esta biomassa como deverá ser o principal motivo para este volume de vendas, pois uma vez que não existe mercado o seu preço poderá ser bastante reduzido.

É importante também mencionar que o rompimento das cadeias de lenhina, durante o processo de hidrodestilação, apresenta um grande interesse pois podem representar um potencial de valorização bastante grande para a produção de etanol celulósico, bio polímeros, fermentação anaeróbica entre outros (Girio *et al.*, 2008).

3.6 Quantificação dos compostos fenólicos

A quantificação de fenólicos realizou-se de acordo com o método de Singleton e Rossi 1965, as amostras foram processadas de acordo com a sua proveniência e a quantificação de fenólicos totais foi medida em μg equivalentes de ácido gálico por mL ($\mu\text{gEAG/mL}$).

Tabela 3. 3- Comparação dos compostos fenólicos presentes em diferentes extrativos

	<i>Extração Soxhlet</i>		Hidrodestilação			
	<u><i>Casca</i></u>		<u><i>Folhas</i></u>		<u><i>Casca</i></u>	
	<i>Metanol</i>	<i>Água</i>	<i>Extraído</i>	<i>Residual</i>	<i>Extraído</i>	<i>Residual</i>
Fenóis totais ($\mu\text{g GAE/mL}$)	116,76	50,96	21,17	66,76	28,75	90,96
Fenóis totais ($\mu\text{g GAE / g biomassa}$)	11.67	5.09	0.21	0.66	0.28	0.90

Como esperado, na extração de Soxhlet a fração de metanol teve maior rendimento que a de água, devido a polaridade do solvente permitir que estes compostos sejam mais facilmente arrastados pelo metanol (Santos *et al.*, 2011; Vázquez *et al.*, 2008). Embora o volume do solvente fosse relativamente menor quando comparado com a hidrodestilação, 300 mL comparado com 750 mL, o volume total de antioxidantes presente na amostra é bastante apreciável. O que demonstra haver um grande potencial no uso nestes compostos. Relativamente à hidrodestilação foram consideradas duas frações, a fração extraído corresponde aos 500 mL que foram coletados e usados para purificar o óleo essencial. A fração residual foram os 750 mL restantes que permaneceram no balão junto com a biomassa. Obteve-se a maior quantidade de polifenóis para a água residual da casca, num total de 90.96 $\mu\text{gGAE / mL}$ e 68217 $\mu\text{g GAE / 750 mL}$ para o total da água residual da hidrodestilação. Embora se considere no presente trabalho a comparação por volume é importante notar que no Soxhlet foram extraídas 10 g e na hidrodestilação foram extraídas 100 g. Teoricamente isto indica que ao invés de 35.000 mg GAE, iríamos obter 350.000 mg GAE para o Metanol e um total de 150.000 para a água, caso a massa inicial fosse igual. A extração de Soxhlet usando água mostrou-se mesmo assim cerca de duas vezes mais eficiente que o total das frações de hidrodestilação, supõe-se que a ação dos solventes de diclorometano e metanol contribuam para isso. E claro que a fração aquosa residual da hidrodestilação possui uma grande mistura de composto que torna o seu uso inviável ao contrário das frações do Soxhlet e extraída da hidrodestilação.

4 – Conclusão e propostas de trabalhos futuros

A aplicação de um tratamento prévio como a hidrodestilação, ou extração Soxhlet trás algumas vantagens quando se pretende efetuar uma torrefação ao material lignocelulósico. Por detrás destas vantagens está uma melhoria expectável no poder calorífico, uniformidade do produto criação de produtos de valor acrescentado, como: óleos essenciais, concentrados fenólicos e terpénicos (Domingues *et al.*, 2012, Suwei Zhao & Dongke Zhang, 2014).

Foi observado que a presença do material lignocelulósico a uma temperatura superior a 250 °C conseguia com que algumas cadeias de peso molecular mais leve fossem oxidadas pela temperatura criando cadeias mais curtas e mais ricas em carbono que o estado original. Aumentando desta forma o poder calorífico da biomassa, observou-se que a biomassa torrefeita em qualquer temperatura tinha uma rigidez menor, e permitia com que o seu manuseio e processamento (moagem) fossem realizados com mais eficácia (Phanphanich & Mani, 2011)

A hidrodestilação e extração de Soxhlet possuem finalidades diferentes, a hidrodestilação procura retirar o óleo essencial duma forma purificada, e a extração de Soxhlet aspirava retirar todos os antioxidantes, terpenos, sesquiterpenos, antraquinonas entre muitos mais compostos com atividade biológica apreciável (Külheim *et al.*, 2015). Dessa forma seria importante aprofundar um pouco mais os estudos sobre uma configuração ótima para aplicação industrial onde ambos os processos se interligam e otimizam.

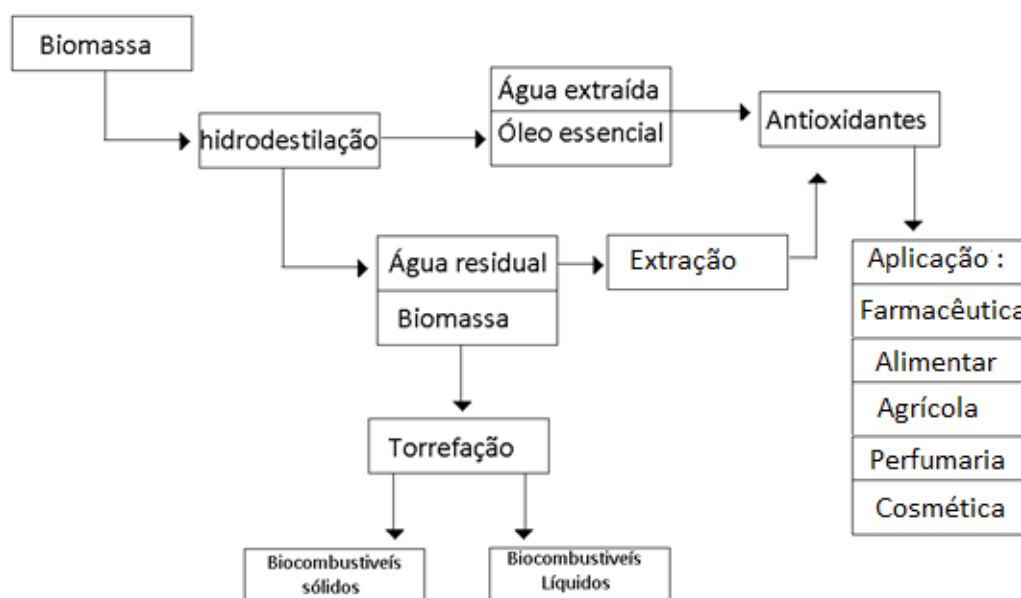


Figura 4. 1- Exemplo proposto de um processo integrado dos dois métodos extrativos

Na Figura 4.1 propõe-se um modelo que integra os dois métodos extrativos em duas etapas. Primeiro ocorre a extração do óleo essencial e da fase aquosa do vapor de água que também contém alguns compostos de interesse antioxidante (Maciel *et al.*, 2010, Victor 2015, Harris *et al.*, 2010, Lis-Balchin *et al.*, 2010).

Após essa primeira etapa tenta-se ainda recolher mais os fenóis presentes na mistura aquosa contendo a biomassa, onde se demonstrou anteriormente em 3.5 que a água residual possuía ainda cerca de 90,96 µg GAE / mL, o que em grandes volumes pode gerar uma grande quantidade de produto. Após essa extração com solventes orgânicos, ou alcoólicos é possível agregar ainda mais valor ao resíduo aquoso processual.

Sendo o resíduo fracionado de acordo com a sua pureza pela hidrodestilação a aplicação seria farmacêutica, cosmética e alimentar (Harris *et al.*, 2010, Lis-Balchin *et al.*, 2010, Tiwari *et al.* 2009, Hyldgaard *et al.* 2012, Kuorwel *et al.* 2011, Adorjan & Buchbauer 2010) e a última fração obtida pelos resíduos da primeira teria uma aplicação agrícola. Esta última fração poderia ser usada como fungicida (Daizy *et al.*, 2008), removedor de cascas para cereais (David *et al.*, 2001, Ulukanli *et al.*, 2014) e mesmo como inseticida (Maciel *et al.* 2010, Meriga *et al.*, 2012, Singh *et al.*, 2014, Gharbani & Javazi, 2015).

Uma vez que a hidrodestilação ajuda a remover a concentração de sais minerais que é um aspeto pertinente e a razão de ainda não ser usada esta biomassa como fonte de biocombustível todo este conjunto de técnicas simples pode em sincronismo, ajudar à criação de uma nova oportunidade pela otimização de métodos para um ramo de mercado com potencial económico. A aplicação de antioxidantes é virtualmente ilimitada, e está cada vez mais em voga devido à procura de composto que não causem alergias alimentares e sejam de baixo custo, onde ainda se pode produzir uma matéria-prima para a produção de biocombustíveis sólidos e/ou líquidos de ótima qualidade.

5 – Bibliografia

- Abbasi T, Abbasi SA. *Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization*. Renew Sustain Energy Rev 2010; 14:919–37.
- Adorjan B, Buchbauer G, *Biological properties of essential oils: na updated review*, Flavour Fragr 2010
- AGEITEC EMBRAPA acedido a 17 de Dezembro 2015
https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/matprima1_000g7pcetcc02wx5ok0wtedt32e6jis7.pdf
- Ahmed H. El-Ghorab, Khaled F. El-Massry, Friedhelm Marx , Hoda M. Fadel, *Antioxidant activity of Egyptian Eucalyptus camaldulensis var. brevirostris leaf extracts*, Molecular nutrition and food research 2003
- Ahmet Güngör, Sermin Öncenc, Suat, *Comparison between the “one-step” and “two-step” catalytic pyrolysis of pine bark* , Journal of Analytical and Applied Pyrolysis Volume 97, September 2012
- A.L. Tapondjoua, C. Adlerb, D.A. Fontemc, H. Boudaa, C. Reichmuth, *Bioactivities of cymol and essential oils of Cupressus sempervirens and Eucalyptus saligna against Sitophilus zeamais Motschulsky and Tribolium confusum du Val*, Journal of Stored Products Research Volume 41, Issue 1, 2005
- Arias B, Pevida C, Fermoso J, Plaza MG, Rubiera F, Pis JJ. *Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass*. Fuel Process Technol 2008; 89:169e75
- AUSTRIAN ACADEMY OF SCIENCE, 2005
http://www.oew.ac.at/fileadmin/subsites/etc/FusionOEAW/PDF/Energy_Powering_Your_World_English.pdf
- Barata A. M., F. Rocha, V. Lopes, E. Bettencourt, A. C. Figueiredo (2011) *Medicinal and Aromatic Plants– Portugal, In: Medicinal and Aromatic Plants of The World*
- Batidzirai B, Mignot APR, Schakel WB, Junginger HM, Faaij APC. *Biomass torrefaction technology: techno-economic status and future prospects*. Energy 2013; 62:196e214.
- Blunk, B.M. Jenkin, R.E. Aldas, R.H. Zhang, Z.L. *Pan Fuel Properties and Characteristics of Saline Biomass*, Written for presentation at the 2005 ASAE Annual International Meeting Sponsored by ASAE Tampa Convention Center Tampa, Florida, USA 17-20 July 2005
- Burt, S , *Essential oils: their antibacterial properties and potencial applications in food ‘- a review*. Int J. Food Microbiol. 2004
- Carla Martins, Tiago Natal-da-Luz, José Paulo Sousa, Maria José Gonçalves, Lígia Salgueiro, Cristina Canhoto, *Effects of Essential Oils from Eucalyptus globulus Leaves on Soil Organisms Involved in Leaf Degradation*, 2013DOI: 10.1371/journal.pone.0061233
- Carsten KülheimEmail author, Amanda Padovan, Charles Hefer, Sandra T Krause, Tobias G Köllner, Alexander A Myburg, Jörg Degenhardt and William J Foley, *The Eucalyptus terpene synthase gene family*, BMC Genomics 2015
- Chang, Z. Zhao, A. Zheng, F. He, Z. Huang, H. Li, *Characterization of products from torrefaction of sprucewood and bagasse in an auger reactor*, Energy and Fuels 26 (2012) 7009–7017.
- Chen WH, Kuo PC. *Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass*. Energy 2011; 36:803e11.
- Chen WH, Du SW, Tsai CH, Wang ZY. *Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces*. Bioresour Technol 2012; 111: 433e8.

- Chen WH, Lu KM, Tsai CM. *An experimental analysis on property and structure variations of agricultural wastes undergoing torrefaction*. Appl Energy 2012; 100:318e25.
- Ciolkosz, D.; Wallace, R. *A review of torrefaction for bioenergy feedstock production*. Biofuels Bioprod. Biorefining 2011, 5, 317–329.
- Couhert C, Salvador S and Commandre J, *Impact of torrefaction on syngas production from wood*. Fuel 88:2286 –2290 (2009).
- CP, acessido a 30 de Setembro de 2015 <https://www.cp.pt/institucional/pt/cultura-ferroviaria/historia-cp/cronologia>
- C. Telmo, J. Lousada, N. Moreira , *Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood*, Bioresource Technology 101 (2010) 3808–3815
- D.M. Fradinho, C. Pascoal Neto, D. *Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal* , Industrial Crops and Products Volume 16, Issue 1, July 2002
- Daizy R. Batisha, Harminder Pal Singhb, Ravinder Kumar Kohlia, b, Shalinder Kaur, *Eucalyptus essential oil as a natural pesticide*, Forest Ecology and Management 2008
- David M. Petersona, Cheryld L. Emmons, Alice H. Hibbs, *Phenolic Antioxidants and Antioxidant Activity in Pearling Fractions of Oat Groats*, Journal of Cereal Science 2001
- Dengyu Chena, b, Zhongcheng Zhenga, Kexin Fua, Ze Zenga, Jiajia Wanga, Mengting Lu, *Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products*, Fuel Volume 159, 1 November 2015
- DGEG, acessido a 30 de outubro de 2015 <http://www.dgeg.pt?cr=15055>
- Doassans-Carrère, *Valorisation de biomasse pour la production de bio-huiles par les procédés de pyrolyse rapide et de liquéfaction directe: Études comparatives et analyse énergétique*, PhD thesis Aix-Marseille Université, 2012.
- EDP, acessido a 27 de Setembro de 2015 <https://www.edp.pt/pt/sustentabilidade/ambiente/alteracoesclimaticas/saibamais/Pages/FontesdeEnergia.aspx>
- Fernanda Cabral Borges, 2010 <http://hdl.handle.net/10183/24714>
- Gharbani, Javazi *The antioxidant, general toxicity and insecticidal activities of Nepeta scrophularioides Rech. extracts in different developmental stages.*, Pak J Pharm Sci. 2015
- Gírio, FM Carvalheiro, F., Duarte, LC. (2008) *Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments*. Journal of Scientific & Industrial Research 67:849-864. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/2429>
- GPP , acessido a 30 de outubro de 2015 http://www.gpp.pt/estatistica/Indicadores_aa/Docs/Fichas/Energia.pdf
- Greenpro, 2004, “*Bioenergia – manual sobre tecnologias, projecto e instalação*”, IST, DGS, Ecofys, Altener
- Guenther E, D. Van Nostrand, *the Essential Oils*, New York, 1948 427 pp
- G. Vázquez, E. Fontenla, J. Santos, M.S. Freire, J. González-Álvarez, *Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (Castanea sativa) shell and eucalyptus (Eucalyptus globulus) bark extracts* , Industrial Crops and Products Volume 28, Issue 3, November 2008

- Harris, B. *Phytotherapeutic uses of essential oils: Handbook of Essential Oils* 2010 pag 315-352.
- Hyldgaard, M, Mygind, T, Meyer, RL *Essential oils in food preservation: mode of action synergies and interactions*, Front. Microbiology 2012
- IARC Scientific Publication No. 161, 2013, *Air Pollution and Cancer*, ISBN 978-92-832-2166-1
- IEA Bioenergy Task 32 report FINAL REPORT Status overview of torrefaction technologies
- Ibrahim RHH, Darvell LI, Jones JM, Williams A. *Physicochemical characterisation of torrefied biomass*. J Anal Appl Pyrolysis 2013; 103:21–30.
- Kamm B, Kamm M, Gruber P R & Kromus S, Biorefinery systems - *An overview*, in *Biorefineries Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions*, edited by B Kamm, P R Gruber & M Kamm (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim) 2006, 3-40
- Khorshidi Z, Ho MT, Wiley DE. *The impact of biomass quality and quantity on the performance and economics of co-firing plants with and without CO2 capture*. Int J Greenhouse Gas Con 2014; 21:191–202.
- Kuorwel, K.K., Cran , M.J., Sonneveld *Essential oils and their principal constituents as antimicrobial agents for synthetic packaging films.*, 2011., Food Science
- Li H, Liu X, Legros R, Bi XT, Lim CJ, Sokhansanj S. *Pelletization of torrefied sawdust and properties of torrefied pellets*. Appl Energy 2012; 93:680e5.
- Li J, Brzdekiewicz A, Yang W, Blasiak W. *Co-firing based on biomass torrefaction in a pulverized coal boiler with aim of 100% fuel switching*. Appl Energy 2012; 99:344e54
- Lis-Balchin., *Aromatherapy with essential oils Em: Handbook of essential oils*. 2010. pag 549-584
- Lopez-Reyes, J.G., Spadaro, D., Prella, A., *Efficacy of plants essential oils on a postharvest control of roots caused by fungi on different stone fruits in vivo.*, 2013, J. Food Protection
- Maciel , S.M. Morais , C.M.L. Bevilaqua, R.A. Silva , R.S. Barros , R.N. Sousa , L.C. Sousa , E.S. Brito, M.A. Souza-Neto *Chemical composition of Eucalyptus spp. essential oils and their insecticidal effects on Lutzomyia longipalpis* Veterinary Parasitology 167 (2010)
- Mckendry , Peter, *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*, Bioresource Technology , July 2001
- Melvyn Lintern, Ravi Anand, Chris Ryan, David Paterson, *Natural gold particles in Eucalyptus leaves and their relevance to exploration for buried gold deposits*, 2013, Nature Communications
- Meriga, Mopuri R, MuraliKrishna T, *Insecticidal, antimicrobial and antioxidant activities of bulb extracts of Allium sativum*. Asian Pac J Trop Med. 2012
- M.J.C. van der Stelt, H. Gerhauser, J.H.A. Kiel, K.J. Ptasiński, *Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review*, Biomass and Bioenergy 35(2011) 3748–3762.
- M. Grigiante, D. Antolini, *Mass yield as guide parameter of the torrefaction process. An experimental study of the solid fuel properties referred to two types of biomass*, Fuel Volume 153.
- N. El Bassam – 2010, *Handbook of Bioenergy Crops: A Complete Reference to Species*, ISBN: 978-1-84407-8547
- Nogami H, Yagi J, Sampaio RS. *Exergy analysis of charcoal charging operation of blast furnace*. ISIJ Int 2004; 44:1646–52.
- Norma TAPPI T204, *Solvent extractives of wood and pulp (Proposed revision of T 204 cm-97)*, março 2007

- Nychas GJE, Tassou CC, Skandamis P., *Antimicrobials from herbs and spices*. In: Roller S (Ed) *Natural Antimicrobials for the Minimal Processing of Foods*, Woodhead 2003 Publishing, Cambridge, pp 176-200
- Ormaney X, Sisalli S, Coutiere P) *Formulation of essential oils in functional perfumery*, Parfums, Cosmetiques 2001, Actualités 157, 30-40
- Pach M, Zanzi R and Bjornbom E, *Torrefied Biomass as a Substitute for Wood*. 6th Asia Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, Kuala Lumpur, May 20–22 (2002).
- Paulo Henrique Müller da Silva; José Otávio Brito; Francides Gomes da Silva Junior, *Potential of eleven eucalyptus species for the production of essential oils*, Sci. Agric. (Piracicaba, Braz.), v.63, n.1, p.x-x, Jan./Feb. 2006
- P.A. Subramanian, Abraha Gebrekidan, and Kebede Nigussie, *Yield, Contents and Chemical Composition Variations in the Essential oils of Different Eucalyptus globulus trees from Tigray, Northern Ethiopia*, Journal of pharmaceutical and biomedical sciences 2012
- Peng JH, Bi XT, Sokhansanj S, Lim CJ. *Torrefaction and densification of different species of softwood residues*. Fuel 2013;111:411–21
- Pentananunt R, Mizanur Rahman ANM, Bhattacharya SC. *Upgrading of biomass by means of torrefaction*. Energy 1990;15:1175e9
- Pereira Helena, Isabel Miranda, Jorge Gominho, Inês Mirra, *Chemical characterization of barks from Picea abies and Pinus sylvestris after fractioning into different particle sizes*, Industrial Crops and Products Volume 36, Issue 1, March 2012
- Pereira Helena, Isabel Miranda, *Fractioning and chemical characterization of barks of Betula pendula and Eucalyptus globulus*, Industrial Crops and Products Volume 41, January 2013
- Phanphanich M, Mani S. *Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass*. Bioresour Technol 2011; 102:1246–53
- Pohlmann, J. G., Osorio, E., Vilela, A. C. F., Diez, M. A., and Borrego, A. G. (2014). *Integrating physicochemical information to follow the transformations of biomass upon torrefaction and low-temperature carbonization*. Fuel 131, 17–27. doi:10.1016/j.fuel.2014.04.067
- Poo Chow, Francis S. Nakayama, Brian Blahnik, John A. Youngquist, Terry A. Coffelt, *Chemical constituents and physical properties of guayule wood and bark*, Industrial Crops and Products Volume 28, Issue 3, November 2008
- Prins MJ, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. *More efficient biomass gasification via torrefaction*. Energy 2006; 31:3458e70.
- Tumuluru, S. Sokhansanj, J.R. Hess, C.T. Wright, R.D. Boardman, *A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications*, Industrial Biotechnology 7 (2011) 384–401.
- Rui M. A. Domingues, Eduardo L. G. Oliveira, Carmen S. R. Freire, Ricardo M. Couto, Pedro C. Simões, Carlos P. Neto, Armando J. D. Silvestre and Carlos M. Silva, *Supercritical Fluid Extraction of Eucalyptus globulus Bark—A Promising Approach for Triterpenoid Production*, Int. J. Mol. Sci. 2012, 13, 7648-7662; doi:10.3390/ijms13067648
- Rousset P, Aguiar C, Labbe N, Commandre JM. *Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction*. Bioresour Technol 2011; 102:8225e31.
- Sadaka S and Negi S, *Improvements of biomass physical and thermochemical characteristics via torrefaction process*. Environmental Progress & Sustainable Energy 28(3):427–434 (2009).

- Samal, Ali Padarbinda (2015) *Characterization of Properties and Estimation of Power Generation Potentials of Residues of Some Woody Biomass Species*. MTech by Research thesis
- Santos SA, Freire CS, Domingues MR, Silvestre AJ, Pascoal Neto C., *Characterization of phenolic components in polar extracts of Eucalyptus globulus Labill. bark by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry*, J Agric Food Chem. 2011
- Seid Yimer, Manoharan, Omprakash Sahu, *Extraction of Essential oil from Eucalyptus Leaves as Antibacterial Application on Cotton Woven Fabric*, International Journal of bacteriology, Virology and Immunology 1(1): pp 001-007, March, 2014
- Sonwa, M.M. Isolation and structure Elucidation of Essential Oil Constituents, University of Hamburg, Germany
- Şen, Ali, Miranda, Isabel Santos, Sara Graça, *The chemical composition of cork and phloem in the rhytidome of Quercus cerris bark* - , Industrial Crops and Products Volume 31, Issue 2, March 2010
- Singh, Dixit S, Verma PC, Singh PK, *Evaluation of total phenolic compounds and insecticidal and antioxidant activities of tomato hairy root extract*, J Agric Food Chem. 2014
- Singleton and Joseph A. Rossi Jr. *Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents* Am. J. Enol. Vitic 1965 vol. 16
- S. Pérez, C. J. Renedo, A. Ortiz, M. Mañana, D. Silió, J Peredo *comparison of energy potential of the eucalyptus globulus and the eucalyptus nitens*, 2006
- Suwei Zhao & Dongke Zhang, *Supercritical CO₂ extraction of Eucalyptus leaves oil and comparison with Soxhlet extraction and hydro-distillation methods*, Separation and Purification Technology Volume 133, 8 September 2014, Pages 443–451
- Tchapda Hilaire and Sarma V. Pisupati, *A Review of Thermal Co-Conversion of Coal and Biomass/Waste Energies* **2014**, 7(3), 1098-1148; doi:10.3390/en7031098
- Tiwari, B.K., Bourke, P., Cullen P.J. *Application of natural antimicrobials for food preservation*. 2009., J. Agriculture Food Chem.
- Turek, C., Stintzing, F.C., *Stability of essential oils: a review*. 2013., Food Safety
- Ulukanli, Karabörklü, Bozok, Ates, Erdogan, Cenet, Karaaslan, *Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean Pinus brutia and Pinus pinea resin essential oils*, Chin J Nat Med. 2014
- USA ENERGY DEPARTMENT acedido a 15 de Setembro de 2015 <http://energy.gov/eere/renewables>
- Uslu A, Faaiz APC, Bergman PCA. *Pre-treatment technologies and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction, fast pyrolysis and pelletisation*. Energy 2008; 33:1206e23.
- Valerie Ann Worwood, *The Complete Book of Essential Oils and Aromatherapy*, 1991, pag-8
- Van de Braak SAAJ, Leijten GCJJ (1999) *In vitro antibacterial activity of some plant essential oils*. In: *Essential Oils and Oleoresins: A Survey in the Netherlands and other Major Markets in the European Union*, CBI, Centre for the Promotion of Imports from Developing Countries, Rotterdam, 116 pp
- Victor R. Preedy *Essential Oils in Food Preservation, Flavour and Safety*, 2015
- Wei-Hsin Chen, Po-Chih Kuo, Shih-Hsien Liu, Wei Wu *Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction*